





2002/G-002
Abs**POLYOXYMETHYLENE MOLDING COMPOUND AND MOLDED BODY PRODUCED THEREFROM**

Patent number: WO03074610
Publication date: 2003-09-12
Inventor: PAPKE NICOLAI (DE)
Applicant: PAPKE NICOLAI (DE); TICONA GMBH (DE)
Classification:
- international: C08L59/00; C08K7/14; C08K5/50; C08K5/56
- european: C08L59/00, C08K7/14
Application number: WO2003EP02174 20030304
Priority number(s): DE20021009420 20020305; DE20021009756 20020305

Cited documents:

	US5180761
	EP0765910
	JP6240105
	JP58109551

Abstract of WO03074610

The invention relates to a polyacetal molding compound that contains a polyacetal homo- or copolymer, an additive and 0.0001 % by weight to 1.0 % by weight of a substance that catalyzes a chemical reaction between the polyacetal matrix polymer and the surface of the additive, and that contains the element Bor and is no Bronsted acid.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/074610 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 59/00,
C08K 7/14, 5/50, 5/56

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02174

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. März 2003 (04.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 09 420.9 5. März 2002 (05.03.2002) DE
102 09 756.9 5. März 2002 (05.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): TICONA GMBH [DE/DE]; Professor-Staudinger-
Strasse, 65451 Kelsterbach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PAPKE, Nicolai
[DE/DE]; Ludwig-Beck-Ring 5, 65239 Hochheim am
Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 03/074610 A1

(54) Title: POLYOXYMETHYLENE MOLDING COMPOUND AND MOLDED BODY PRODUCED THEREFROM

(54) Bezeichnung: POLYOXYMETHYLEN-FORMMASSE UND DARAUS HERGESTELLTE FORMKÖRPER

(57) Abstract: The invention relates to a polyacetal molding compound that contains a polyacetal homo- or copolymer, an additive and 0.0001 % by weight to 1.0 % by weight of a substance that catalyzes a chemical reaction between the polyacetal matrix polymer and the surface of the additive, and that contains the element Bor and is no Brønsted acid.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyacetal-Formmasse enthaltend ein Polyacetalhomo- oder Copolymer, einen Zusatzstoff und 00001 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% einer Substanz, die eine chemische Reaktion zwischen dem Polyacetal-Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert, die das Element Bor nicht enthält und keine Brønsted-Säure ist.

Polyoxymethylen-Formmasse und daraus hergestellte Formkörper

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyoxymethylen-Formmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften.

10 Polyoxymethylen-Formmassen werden wegen ihrer vorzüglichen mechanischen Eigenschaften in zahlreichen Anwendungen eingesetzt. Zur Verbesserung der Eigenschaften werden dem Polyoxymethylenhomo- und Copolymeren Additive zur Anpassung der Eigenschaften an die Anwendungen zugesetzt, wie beispielsweise mineralische Füllstoffe, Verstärkungsfasern oder Schlagzähmodifikatoren.

15 Der Einfluss dieser Zusatzstoffe auf die Eigenschaften der Formmasse wird durch die Anbindung des Zusatzstoffes an die Kunststoffmatrix beeinflusst. Oft sind daher manche Zusatzstoffe nicht für alle Kunststoffe geeignet, oder sie werden mit Schichten versehen, die einer verbesserte Anbindung an die Kunststoffmatrix
20 bewirken.

Dabei werden die Zusatzstoffe, insbesondere Verstärkungsfasern, mit Schichten überzogen, diese Fasern nach Trocknung der Schichte in das geschmolzene Polymer eingearbeitet. Diese Vorgehensweise ist bei Polyacetal jedoch oft nicht
25 ausreichend.

JP-A-09/176,443 beschreibt daher die Verwendung von Orthoborsäure zusammen mit faserförmigen Verstärkungsstoffen als Zusatz in Polyoxymethylen-Formmassen, so dass ein Material mit guten mechanischen Eigenschaften erhalten wird.

30 EP-A-765,910 beschreibt die Verwendung von Borsäuren mit anorganischen Füllstoffen bei der Verarbeitung von Polyacetalen, wobei Formkörper mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften erhalten werden. Die Borsäure

bewirkt einen teilweisen Angriff und Schädigung des Kunststoffes, so daß reaktive Gruppen entstehen, die mit der Oberfläche des anorganischen Füllstoffes reagieren.

Nachteilig bei der Verwendung von Borsäure ist jedoch, daß Polyacetal durch
5 Borsäure – wie von jeder anderen Brönsted-Säure - zumindest teilweise zersetzt wird, so daß zumindest ein Teil des Gewinnes in der mechanischen Stabilität durch den Abbau des Polymers verloren geht. Außerdem werden durch den Abbau die Beständigkeit des Kunststoffes sowie die Formaldehydemission erhöht und der vorteilhafte Effekt ist in seinem Ausmaß stark von der Art der verwendeten Füllstoffe
10 und deren Oberflächenbehandlung bzw. der verwendeten Schlichte abhängig.

Es bestand daher die Aufgabe darin, Verbindungen aufzufinden, deren Zusatz eine verbesserte Anbindung von Zusatzstoffen, wie mineralischen Füllstoffen, faserförmigen Verstärkungsstoffen und/oder Schlagzähmodifikatoren, jedoch eine
15 verringerte Schädigung des Polyacetals bewirkt und damit eine Polyacetal-Formmasse bereitzustellen, die eine geringe Zersetzung des Polyacetals, höhere Beständigkeit und Alterungsbeständigkeit, geringere Formaldehydemission, hohe Festigkeit, Schlagzähigkeit, hohe Bruchdehnung und Bindenahtfestigkeit und bessere Beständigkeit bei Medienkontakt aufweist, und wobei die Wirkung
20 unabhängig von der Fasertypen / Schlichte ist.

Eine weitere Aufgabe bestand im Auffinden von Verbindungen, deren Zusatz eine verbesserte Anbindung von Zusatzstoffen, insbesondere von Verstärkungsfasern an die Polyacetalmatrix, jedoch eine verringerte Schädigung des Polyacetals bewirkt
25 und damit eine langfaserverstärkte thermoplastische Polyacetal Struktur mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, bereitzustellen, welche die oben beschriebenen vorteilhaften Eigenschaften aufweist.

Die verbesserte Anbindung der Phase des Zusatzstoffes an die Polyacetalmatrix
30 äußert sich in einer erhöhten Grenzflächenhaftung und – abhängig von der Art des Zusatzstoffes - in verbesserten mechanischen Eigenschaften des Formkörpers und/oder einer verbesserten Verteilung des Zusatzstoffes in der Polyacetalmatrix

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Polyacetal-Formmasse enthaltend mindestens einen Katalysator, der eine chemische Reaktion zwischen dem Polyacetal-Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert, der das Element Bor nicht enthält und keine Brönsted-Säure ist.

- Die vorliegende Erfindung betrifft somit eine Polyacetal-Formmasse enthaltend 20 Gew.-% - 99 Gew.-% eines Polyacetalhomo- oder Copolymeren; 0,1 Gew.-% - 80 Gew.-% eines Zusatzstoffes,
- 10 bis zu 1,0 Gew. %, vorzugsweise 0,00001 Gew.-% - 0,5 Gew.-% mindestens eines Katalysators, der eine chemische Reaktion zwischen dem Polyacetal-Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert, wobei der Katalysator das Element Bor nicht enthält und keine Brönsted-Säure ist.
- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine langfaserverstärkte thermoplastische Polyacetal-Formmasse enthaltend 20 Gew.-% - 90 Gew.-% eines Polyacetals; 10 Gew.-% - 80 Gew.-% einer Verstärkungsfasern,
- bis zu 1,0 Gew. %, vorzugsweise 0,00001 Gew.-% - 0,5 Gew.-% mindestens eines
- 20 Katalysators, der eine chemische Reaktion zwischen dem Polyacetal-Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert, wobei der Katalysator das Element Bor nicht enthält und keine Brönsted-Säure ist.

Eine derartige Polyacetal-Formmasse bzw. eine derartige langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse weist eine hohe Festigkeit, ausgezeichnete Schlagzähigkeit sowie eine hohe Bruchdehnung und Bindenahtfestigkeit auf.

Als Katalysatoren gemäß der Erfindung eingesetzt werden können prinzipiell alle Verbindungen, die eine chemische Reaktion zwischen dem Polyacetal-Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysieren, die das Element Bor nicht enthalten und keine Brönsted-Säure sind.

Bei den chemischen Reaktionen kann es sich sowohl um die Umsetzung von reaktiven Gruppen des Polyacetal-Matrixpolymeren mit reaktiven Gruppen auf der Oberfläche des Zusatzstoffes handeln. Es kann sich aber auch um chemische Reaktionen handeln, bei denen zwischen eingesetzten Haftvermittlern und

5 Polyacetalmatrix und/oder Oberfläche des Zusatzstoffes kovalente Bindungen ausgebildet werden oder bei denen sich kovalente Bindungen zwischen zwei Teilen eines Haftvermittlers ausbilden, von denen das eine Teil mit dem Polyacetal-Matrixpolymeren und das andere Teil mit der Oberfläche des Zusatzstoffes verträglich ist.

10

Beispiele für erfindungsgemäß katalysierte Reaktionen zur Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen dem Polyacetal-Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes sind alle Reaktionen, bei denen sich zwischen gleichen oder unterschiedlichen reaktiven Gruppen kovalente Bindungen

15

ausbilden.

Beispiele für reaktive Gruppen sind Hydroxyl-, Thiol-, Mercaptan-, Amin-, Ester-, Amid-, Anhydrid-, Carboxyl-, Carbonat-, Sulfonsäure-, Epoxid-, Urethan-, Thiourethan-, Isocyanat-, Allophanat-, Harnstoff-, Biureth-, Lacton-, Lactam-,

20

Oxazolidin-, Carbodiimidgruppen und Halogenatome.

Beispiele für chemische Reaktionen sind Reaktionen zwischen gleichen reaktiven Gruppen, wie Umesterungs-, Umamidierungs- oder

Umurethanisierungsreaktionen; oder Reaktionen zwischen unterschiedlichen

25

reaktiven Gruppen, wie Ester-, Amid- oder Urethanbildung oder Ausbildungen von Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen.

Als erfindungsgemäß eingesetzte Katalysatoren kommen vorzugsweise Verbindungen in Frage, die Umesterungs-, Umamidierungs- oder

30

Umurethanisierungsreaktionen katalysieren oder die die Ausbildung von Ester-, Amid- und Urethangruppen katalysieren.

Vorzugsweise werden Verbindungen eingesetzt, die auch als Umesterungskatalysatoren eingesetzt werden können.

Vorteilhaft sind dies Lewis-Säuren, die jedoch keine Brönsted-Säuren sein dürfen.

- 5 Diese Verbindungen werden gemäß der Erfindung eingesetzt in Mengen von bis zu 1,0 Gew.%, vorzugsweise 0,00001 bis 0,5 Gew.-%, vorteilhaft von 0,0005 bis 0,03 Gew.-% und besonders vorteilhaft von 0,0007 bis 0,01 Gew.-%, insbesondere von 0,0007 bis 0,005 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Formmasse.

- 10 Beispiele für geeignete Katalysatoren sind MgX_2 , BiX_3 , SnX_4 , SbX_5 , FeX_3 , GaX_3 , HgX_2 , ZnX_2 , AlX_3 , PX_3 , TiX_4 , MnX_2 , ZrX_4 , $[R_4N]^+ A^q$, $[R_4P]^+ A^q$, wobei X ein Halogenatom, also I, Br, Cl oder F, und/oder eine Gruppe $-OR$ oder $-R$ sein kann, wobei R Alkyl oder Aryl bedeutet, q eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet und A ein q-wertiges Anion ist, beispielsweise Halogenid, Sulfat oder Carboxylat.

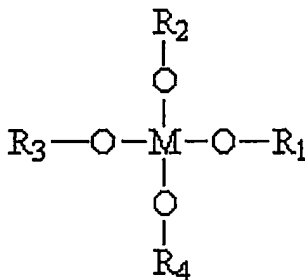
15

Auch Mischungen verschiedener Katalysatoren können eingesetzt werden.

Weitere, besonders vorteilhafte Katalysatoren werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphoniumsalzen, Phosphanen, Ammoniumsalzen,

- 20 Sulfoniumsalzen, Titanaten, Titanylverbindungen, Zirconaten und deren Mischungen.

Titanate und Zirconate sind vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel I



25

wobei M Titan oder Zirconium bedeutet und R_1 , R_2 , R_3 und R_4 einwertige organische

Reste sind, die gleich oder verschieden sein können.

Die Reste R_1 bis R_4 können im Einzelnen sein Alkylreste mit ein bis zwanzig Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit ein oder mehreren Hydroxyl- oder Alkoxygruppen und/oder mit Halogenatomen substituiert sind, wie Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl, Propyl, Butyl, Dodecyl, Hexadecyl, oder Stearyl; aromatische Gruppen, die gegebenenfalls mit ein oder mehreren Hydroxyl- oder Alkoxygruppen und/oder mit Halogenatomen substituiert sind, wie Phenyl oder Naphthyl, sowie kondensierte aromatische Reste, die beispielsweise abgeleitet sind von 2-Halomethylnaphthalin, 9-Halomethylantracen und 9-Halomethylphenanthren; araliphatische Gruppen, die gegebenenfalls mit ein oder mehreren Hydroxyl- oder Alkoxygruppen und/oder mit Halogenatomen substituiert sind, wie Benzyl.

Als Titanate oder Zirconate vorteilhaft eingesetzt werden können Tetraalkyltitanate und -zirconate, wobei die R_1 bis R_4 gleich oder verschieden sein können und 1 bis 20 Kohlenstoffatome, vorteilhaft 2 bis 10 Kohlenstoffatome, insbesondere 3 bis 8 Kohlenstoffatome besitzen.

Niedere Tetraalkyltitanate und -zirconate, wie beispielsweise Titantetramethoxid, sind oft flüchtig, daher ist den weniger flüchtigen höheren Homologen wie Titantetrabutoxid meist der Vorzug zu geben. Vorteilhaft einsetzbar sind Titantetrabutoxid, Zircontetrabutoxid, Tetrapentyltitanat, Tetrapentylzirconat, Tetrahexyltitanat, Tetrahexyltitanat, Tetraisobutyltitanat, Tetraisobutylzirconat, Tetra-tert.-butyltitanat, Tetra-tert.-butylzirconat, Triethyl-tert.-butyltitanat, Triethyl-tert.-butylzirconat und ähnliche Verbindungen.

Weitere bevorzugt eingesetzte Titanate bzw. Zirconate sind Mischoxide der Formeln Mt_4TiO_4 , Mt_2TiO_3 , $Mt_2Ti_2O_5$, $Mt_2Ti_3O_7$, Mt_4ZrO_4 , Mt_2ZrO_3 , $Mt_2Zr_2O_5$ und $Mt_2Zr_3O_7$ worin Mt ein ein- oder zweiwertiges Metall, vorzugsweise ein Alkalimetall- oder ein Erdalkalimetall ist.

Titanylverbindungen weisen vorzugsweise die Struktur $[M^{p+}]_s [TiO]^{2+} [A^r]_t$ auf, worin

p 1 oder 2 bedeutet, s 0, 1 oder 2 ist, Ml ein ein- oder zweiwertiges Metall, A ein r-wertiges Anion darstellt, r und t unabhängig voneinander 1 oder 2 bedeuten, wobei der Ausdruck $s \cdot p + 2$ dem Ausdruck $r \cdot t$ entspricht. Vorzugsweise sind $p=1$, $s=0$ oder 2, $r=1$ oder 2 und $t=2$.

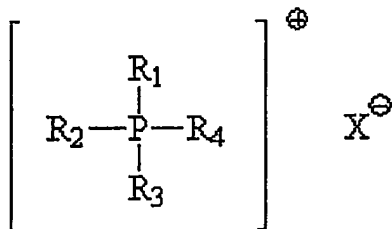
5

Ml ist vorzugsweise ein Alkalimetallkation. A ist vorzugsweise ein Anion einer ein- oder zweiwertigen Carbonsäure, wie Essigsäure oder Oxalsäure.

Ein Beispiel für eine bevorzugt eingesetzte Titanylverbindung ist Kalium-titanyl-bisoxalat ($K_2[C_4O_9]Ti$).

10

Besonders vorteilhaft einsetzbar als Katalysator gemäß der Erfindung sind Phosphoniumsalze. Bevorzugt eingesetzte Phosphoniumsalze gemäß der Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel II



15

II

wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleich oder unterschiedlich sind und eine der oben definierten Bedeutungen annehmen können, und wo X eine der oben angegebenen Bedeutungen annehmen kann.

20

Beispiele besonders bevorzugter Phosphoniumsalze sind

(1-Acetylamino-2-Phenyl-vinyl)-triphenyl-phosphoniumperchlorat, (1-Benzoylamino-2,2-bis-(4-CL-phenylsulfanyl)-vinyl)-triphenyl-phosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino-2,2-bis-ethylsulfanyl-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino-2,2-bis-phenylsulfanyl-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino-2,2-dichlor-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino-2,2-dichlor-vinyl)-triphenylphosphoniumiodid, (1-Benzoylamino-2-(4-chlorphenyl)-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino-2-(4-CL-phenylsulfanyl)-vinyl)-triphenyl-

25

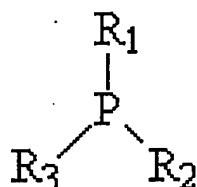
phosphoniumchlorid, (1- Benzoylamino -2-(4-nitrophenyl)-vinyl) triphenylphosphoniumchlorid, (1- Benzoylamino -2-chlor-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1- Benzoylamino -2-CL-2-ethylsulfanyl-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, Tetraphenylphosphoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumchlorid, Dimethylbehenylphosphoniumchlorid, Trimethyldodecylphosphoniumchlorid, Trimethyloctadecylphosphoniumchlorid, Trimethylhexadecylphosphoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumchlorid, Stearyltributylphosphoniumchlorid Tetraethylphosphoniumbromid, Tetrabutyl-phosphoniumbromid, Dimethylbehenylphosphoniumbromid, Trimethyldodecylphosphoniumbromid, Trimethyloctadecylphosphoniumbromid Trimethylhexadecylphosphoniumbromid, Tetrabutylphosphoniumbromid, Stearyltributylphosphoniumbromid.

Ganz besonders bevorzugte Phosphoniumsalze tragen als mindestens einen der Reste R_1 bis R_4 einen Arylrest, vorteilhaft mindestens einen Phenylrest, wie zum Beispiel Tetraphenylphosphoniumchlorid oder Tetraphenylphosphoniumbromid. Insbesondere bevorzugte Phosphoniumsalze enthalten als Reste R_1 bis R_4 sowohl aromatische als auch aliphatische Reste, insbesondere drei Arylreste, beispielsweise Phenylreste. Beispiele für diese letztgenannte Gruppe sind Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumbromid.

Weitere geeignete Verbindungen sind dem Fachmann bekannt, leicht erhältlich und beispielsweise unter <http://www.sigma-aldrich.com> zu finden.

Ebenfalls einsetzbar als Katalysator sind die analog zu Formel II definierten Ammonium- und Sulfoniumsalze sowie Phosphane.

Bevorzugt Phosphane sind Verbindungen der allgemeinen Formel IIa



IIa

wobei die Reste R_1 bis R_3 gleich oder verschieden sein können und analog zu den Resten R_1 bis R_4 der in Formel II dargestellten Phosphoniumsalze definiert sind.

- 5 Besonders vorteilhaft ist Triphenylphosphan, $P(C_6H_5)_3$.

Die Ammonium- und Sulfoniumsalze, Phosphane sowie insbesondere die Phosphoniumsalze können vorteilhaft in Mengen von 0,00001 Gew.-% bis 0,03 Gew.-%, besonders vorteilhaft von 0,0005 Gew.-% bis 0,025 Gew.-%, ganz
10 besonders vorteilhaft von 0,0007 Gew.-% bis 0,005 Gew.-% eingesetzt werden.

Da bei sehr geringen Konzentrationen die Durchmischung und homogene Verteilung jedoch schwieriger wird (meist bei Mengen deutlich unterhalb von 5 ppm), werden diese Verbindungen jedoch meist in Mengen von 0,001 bis 0,003 Gew.-%
15 verwendet.

Als Polyacetale (POM) können in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden Polyoxymethylen Homo- oder Copolymere.

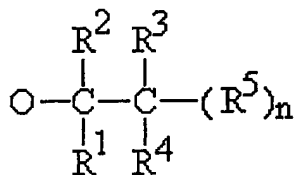
- 20 Homopolymere des Formaldehyds oder Trioxans sind solche Polymere, deren Hydroxylendgruppen in bekannter Weise chemisch gegen Abbau stabilisiert sind, z.B. durch Veresterung oder Veretherung. Copolymere sind Polymere aus Formaldehyd oder seinen cyclischen Oligomeren, insbesondere Trioxan, und cyclischen Ethern, cyclischen Acetalen und/oder linearen Polyacetalen. In dem
25 erfindungsgemäßen Verfahren kann insbesondere auch das sogenannte Rohpolymerisat eingesetzt werden. Dies ist das Reaktionsprodukt aus der kationischen Polymerisation von Trioxan und einem oder mehreren Comonomeren unter Verwendung von bekannten Initiatoren und gegebenenfalls

Molekulargewichtsreglern.

POM-Homo- oder Copolymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-%
 5 an wiederkehrenden Einheiten -CH₂O- in der Polymerhauptkette auf.

Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren. Beispiele für geeignete Katalysatoren sind Bortrifluorid und
 10 Trifluormethansulfonsäure.

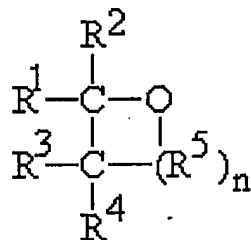
Im Rahmen der Erfindung werden POM-Copolymere bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten -CH₂O- noch bis zu 50, vorzugsweise von 0,1 bis 20 und insbesondere 0,5 bis 10 mol-% an
 15 wiederkehrenden Einheiten der Formel III



III

enthalten, wobei R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen
 20 und R⁵ eine -CH₂-, -CH₂O-, eine C₁- bis C₄-Alkyl- oder C₁- bis C₄-Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat.

Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der
 25 Formel IV

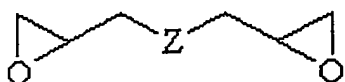


IV

- wobei R^1 bis R^5 und n die obengenannte Bedeutung haben. Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether sowie lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

Besonders vorteilhaft sind Copolymere aus 99,5 - 95 Mol-% Trioxan und 0,5 bis 5 mol-% einer der vorgenannten Comonomere.

- Ebenfalls geeignet sind Oxymethylenterpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether und mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise einer bifunktionellen Verbindung der Formel V



V

- wobei Z eine chemische Bindung, -O- oder -ORO- ($R=C_1$ - bis C_8 -Alkylen oder C_2 - bis C_8 -Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

- Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

- Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen POM-Homo- und Copoly-

merisate sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben.

- Die bevorzugten POM-Copolymere haben Schmelzpunkte von mindestens 150 °C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) M_w im Bereich von 5 000 bis 200 000, vorzugsweise von 7 000 bis 150 000.

Endgruppenstabilisierte POM-Polymerisate, die an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.

- Die eingesetzten POM-Polymere haben im allgemeinen einen Schmelzindex (MVR-Wert 190/2,16) von 1 bis 50 cm³/10 min (ISO 1133).

- Als Zusatzstoffe geeignet sind im Allgemeinen alle Zusatzstoffe, die in der Polymermatrix in einer separaten Phase vorliegen und deren Oberfläche durch eine chemische Reaktion mit der Polyacetalmatrix kovalent verbunden werden kann. Dabei kann es sich um typische Verstärkungsstoffe, wie Fasern, Bändchen, Folien oder Faser-Flächengebilde handeln, oder um typische Füllstoffe, die hauptsächlich aus wirtschaftlich Gründen eingesetzt werden, beispielsweise um mineralische Füllstoffe, aber auch um Füllstoffe, die eingesetzt werden, um der Zusammensetzung eine gewünschte Eigenschaft zu verleihen, beispielsweise um eine Verstärkungswirkung zu erzielen, sowie um Schlagzähmodifikatoren.

- Vorteilhaft sind diese Zusatzstoffe mit einer Schlichte versehen oder wurden oberflächenbehandelt, um die Anbindung an die Polyacetalmatrix zu verbessern.

- Dies ist insbesondere bei mineralischen Füllstoffen und Verstärkungsfasern vorteilhaft der Fall. Als mineralische Füllstoffe einsetzbar sind vorteilhaft Kreide, Calciumcarbonat, Glaskugeln, hohle Glaskugeln, Talkum, Wollastonit, Lehm, Molybdändisulfid oder Graphit.

- Als Verstärkungsfasern können vorteilhaft Mineralfasern, wie Glasfasern, Polymerfasern, insbesondere organische Hochmodulfasern, wie Aramidfasern, oder

Metallfasern, wie Stahlfasern, oder Kohlenstofffasern eingesetzt werden.

Diese Fasern können modifiziert oder unmodifiziert sein, beispielsweise mit einer Schlichte versehen, oder chemisch behandelt, um die Haftung mit dem Kunststoff zu verbessern. Besonders bevorzugt sind Glasfasern. Zur Behandlung von Glasfasern dienen meist organische Silane, insbesondere Aminosilane.

Im Einzelnen können als beispielsweise als Aminosilane eingesetzt werden 3-Trimethoxysilylpropylamin, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(3-trimethoxysilanyl-propyl)-ethan-1,2-diamin, 3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilan, N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-ethandiamin.

Außerdem vorteilhaft verwendbar sind Schlichten, die auf Polyurethanen basieren.

Die Verstärkungsfasern können in das Polyacetal eincompoundiert werden, beispielsweise in einem Extruder oder Knetter. Die Verstärkungsfasern können aber auch vorteilhaft als Endlosfasern in einem hierfür geeigneten Verfahren mit der Polyacetalformmasse imprägniert oder umhüllt und anschließend als Endlosstrang aufgewickelt, verarbeitet oder auf eine gewünschte Granulatlänge zerschnitten werden, so daß die Faser- und Granulatlängen gleich sind. Ein besonders hierfür geeignetes Verfahren ist beispielsweise das Pultrusionsverfahren.

Die langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse kann erfindungsgemäß ein Glasfaserbündel sein, welches mit einer oder mehrerer Schichten des Polyacetal-Matrixpolymeren ummantelt ist, so dass die Fasern nicht imprägniert sind und erst bei der Verarbeitung, beispielsweise im Spritzguss, eine Mischung der Fasern und des Polyacetal-Matrixpolymeren eintritt. Vorteilhaft sind die Fasern jedoch mit dem Polyacetal-Matrixpolymeren imprägniert.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird die langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse nach dem Pultrusions-Verfahren hergestellt, wobei

- i) Faserbündel durch eine flache Düse, die mit einer Schmelze aus

mindestens einem Polyacetal und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen gefüllt ist, geführt werden,

- ii) die eingetauchten Faserbündel über eine Formdüse geführt werden,
- iii) die Faserbündel gekühlt werden,
- 5 iv) die Faserbündel nachgeformt werden und
- v) die Faserbündel quer zur Laufrichtung auf die Länge der Struktur geschnitten oder als endlose Struktur aufgewickelt werden.

Die Imprägnierung der Faserbündel mit dem Polyacetal-Matrixpolymeren, wie
10 beispielsweise durch Pultrusion in Schritt i) des obigen Verfahrens, kann auch nach anderen geeigneten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann die Faserimprägnierung mit einem Verfahren durchgeführt werden, bei dem das Faserbündel von einem Polyacetal-Matrixpolymeren durchtränkt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Faserbündel auf eine Trageeinrichtung aufgelegt wird und
15 dass die Trageeinrichtung zusammen mit dem aufliegenden Faserbündel an einer Imprägniereinrichtung vorbeigeführt wird. Ein solches Verfahren ist in EP-A-756,536 beschrieben.

Die Imprägnierung der Faser kann außerdem nach einem Verfahren erfolgen, bei
20 dem unter Verwendung eines Plastifizierextruders, bei dem ein Faserstrang über Führungsgatter und Vorwärmeinrichtung geführt in einer Imprägniervorrichtung mit flüssigem Polyacetalfilm benetzt wird und anschließend in den Plastifizierextruder eingeführt, darin die einzelnen Fasern zerschnitten und vermischt und als weiterverarbeitbare faserverstärkte Polyacetalmasse ausgetragen wird,
25 gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

- a) der Faserstrang wird über Beschichtungsdüsen in die Zuführöffnung des Plastifizierextruders vorzugsweise parallel zu den Extruderachsen und annähernd tangential auf eine Extruderwelle und um die Extruderwellen
30 vortreibend aufgewickelt, sowie in Zylinderbohrungen von im Durchmesser um mindestens die vierfache Stärke des Faserstranges vergrößerte Schneckenzyylinder eingezogen,

- 5 b) in der Zuführöffnung erfolgt dabei auf eine Flachseite des Faserstranges das Aufbringen eines Polyacetalfilms aus der rechten Beschichtungsdüse direkt, während auf die zweite Flachseite das Aufbringen indirekt durch Einpressen des Faserstranges in den vorher aus der linken Beschichtungsdüse auf die Schneckenwelle aufgetragenen flüssigen Polyacetalfilm erfolgt dabei wird der Faserstrang innerhalb einer Einzugs- und Imprägnierstrecke mit den einzelnen endlosen Fasern an den Extruderwellen einreibend bzw. durchreibend an beiden Flachseiten mit den flüssigen Polyacetalfilmen benetzt bzw. getränkt und
- 10 c) anschließend werden die mit Polyacetal durchimprägnierten bzw. durchtränkten Einzelfasern bzw. der Faserstrang aus der Einzugs- und Imprägnierstrecke über eine Schneidkante in die im Durchmesser verkleinerten Schneckenzyylinder in eine kurze Austrag- und Förderstrecke geführt und hierbei in weitgehend vorbestimmte Längen zerschnitten.

15

Ein solches Verfahren ist zum Beispiel beschrieben in DE-A-198 36 787.

- Bei den beschriebenen erfindungsgemäßen umweltfreundlichen und wirtschaftlichen Verfahren wird eine stäbchenförmige Struktur mit einer bestimmten Form erhalten.
- 20 Die stäbchenförmige Struktur weist eine Länge von 3 mm bis 100 mm, bevorzugt von 4 mm bis 50 mm und besonders bevorzugt von 5 mm bis 15 mm auf. Die stäbchenförmige Struktur, auch als Granulat bezeichnet, weist im Allgemeinen einen Durchmesser von 1 mm bis 10 mm, von 2 mm bis 8 mm und besonders bevorzugt von 3 mm bis 6 mm auf.

25

- Erfindungsgemäß ist auch ein Verfahren vorgesehen, wobei die Komponenten im Extruder gemischt werden, die Verstärkungsfasern durch die Schmelze benetzt und das gewonnene Material anschließend granuliert wird. Das so gewonnene Granulat kann mit Farbstoff und/oder Pigment vermischt werden und bei einem weiteren
- 30 Verarbeitungsprozeß zum Bauteil verarbeitet werden.

Die langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse kann auch erfindungsgemäß nach

dem Compoundierverfahren oder nach dem Direktverfahren hergestellt werden. Besonders vorteilhaft wird nach dem Direktverfahren keine stäbchenförmige Struktur erhalten, die in einem weiteren Verfahrensschritt zu einem geformten Gegenstand geformt werden muss, sondern der geformte, mit langen Verstärkungsfasern (die

5 Verstärkungsfasern haben hierbei eine Länge von 3 bis 3 100 mm) verstärkte geformte Gegenstand, wird direkt aus Verstärkungsfasern und dem Polyacetal-Matrixpolymeren erhalten, welches den Katalysator erhält.

Erfindungsgemäß wird ein geformter Gegenstand aus dem geschmolzenen,

10 gegebenenfalls gefärbten langfaserverstärkten Polyacetalgranulat in an sich bekannter Weise, wie Spritzguß, Extrusion, Blasformen oder Plastifizierpressen geformt.

Die Struktur der langfaserverstärkten Polyacetal-Formmasse ist erfindungsgemäß

15 stabförmig, streifenförmig, bandförmig oder flächenförmig. Bevorzugt ist die Stabform, die erhalten wird, in dem die Oberfläche der Faser, daher der zusammengesetzten gebündelten Faser, kontinuierlich parallel angeordnet mit Polyacetal zu einem Strang beschichtet werden und dann auf die benötigte Länge geschnitten werden.

20 Erfindungsgemäß können alle Komponenten, ausgenommen die Verstärkungsfasern, in einem Kneiter oder einem Extruder schmelzegemischt werden. Die Temperatur wird auf 5 °K bis 100 °K, bevorzugt auf 10 °K bis 60 °K oberhalb der Schmelztemperatur des höher schmelzenden Polyacetals eingestellt. Die

25 Schmelzemischung ist nach einer Zeit von 30 Sekunden bis 15 Minuten, bevorzugt von 1 Minuten bis 10 Minuten abgeschlossen.

Die langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse kann auch derart beschaffen sein, dass die Fasern im Wesentlichen von dem Polyacetal bzw. einem Blend von

30 Polyacetalen benetzt sind und der imprägnierte Faserstrang in der Mitte der langfaserverstärkten Polyacetal-Formmasse von einer anderen Komponente, vorzugsweise einem unterschiedlichen thermoplastischen Kunststoff oder einem

Blend ummantelt ist und die Komponenten an der Oberfläche miteinander verbunden sind. Eine derartige Struktur kann beispielsweise nach einem Verfahren hergestellt werden, welches in US-A-6,090,319 beschrieben wurde.

- 5 Eine solche langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse kann hergestellt werden, indem
- nach der Faserimprägnierung nach einem der oben beschriebenen Verfahren der imprägnierte Faserstrang kontinuierlich aus der Vorrichtung zur
10 Imprägnierung herausgezogen wird;
 - das zur Ummantelung der langfaserverstärkten Polyacetal-Formmasse vorgesehene Material kontinuierlich aufgeschmolzen und im plastischen Zustand in und der Länge nach durch eine verlängerte Pressform mit einer vollständig offenen, rohrförmigen Passage, in der sich das zur Ummantelung
15 der Polyacetal-Formmasse vorgesehene Material befindet, hindurchgepresst wird;
 - kontinuierlich der imprägnierte Faserstrang in die erwähnte verlängerte Pressform hinein und hindurch befördert wird, während gleichzeitig das zur Ummantelung des imprägnierten Faserstranges vorgesehene Material
20 hindurchgepresst wird;
 - der imprägnierte Faserstrang mit dem geschmolzenen, zur Ummantelung der langfaserverstärkten Polyacetal-Formmasse vorgesehenen Material in Kontakt gebracht und beschichtet und eine langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse erhalten wird, bei der die Fasern im Wesentlichen nur von einer
25 der Komponenten benetzt sind und der imprägnierte Faserstrang in der Mitte der langfaserverstärkten Polyacetal-Formmasse von der jeweils anderen Komponente ummantelt ist und die Komponenten an der Oberfläche miteinander verbunden sind;
 - die langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse aus der Pressform
30 kontinuierlich entfernt wird; und
 - die Faserbündel quer zur Laufrichtung auf die Länge der Struktur geschnitten oder als endlose Struktur aufgewickelt werden.

Bei Anwendung dieses Verfahrens werden die Verstärkungsfasern nach einem bekannten Verfahren, vorzugsweise nach dem Pultrusionsverfahren, mit einer der Komponenten imprägniert, die gegebenenfalls einen oder mehrere weitere
5 Zusatzstoffe enthalten kann. Die erhaltene Struktur wird anschließend mit der anderen Komponente beschichtet, die jeweils auch einen oder mehrere weitere Zusatzstoffe enthalten kann.

Bevorzugt werden die Verstärkungsfasern mit der Komponente benetzt, die
10 vorteilhaft den Katalysator enthält, und der entstehende Strang wird anschließend mit der anderen Komponente umhüllt, wobei auch diese Komponente weitere Zusatzstoffe enthalten kann.

Vorteilhaft enthalten die hier räumlich von einander getrennten Komponenten
15 unterschiedliche weitere Zusatzstoffe.

Erfindungsgemäß wird die langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse zur Herstellung von Formteilen verwendet. Diese Formteile weisen hervorragende mechanische Eigenschaften, insbesondere hervorragende Schlagzähigkeit, eine
20 hohe Wärmeformbeständigkeit und geringe Verformbarkeit auf. Durch den geringen Verzug besitzen die Formteile außerdem eine verbesserte Passgenauigkeit.

Die Formteile können durch die bekannten Verarbeitungsverfahren, wie beispielsweise durch Spritzguss, Pressformen, Blasformen aus den
25 erfindungsgemäßen langfaserverstärkten Polyacetal-Formkörpern hergestellt werden.

Weitere erfindungsgemäß eingesetzte vorteilhafte Zusatzstoffe sind auch Schlagzähmodifikatoren. Durch die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren
30 wird außerdem die Verträglichkeit und die Dispergierfähigkeit der Schlagzähmodifikatoren in der Polymermatrix verbessert, was in höheren Schlagzähigkeiten resultiert.

Dies geschieht indem "in-situ", also während des Schmelzeknetvorgangs eine Kopplungsreaktionen zwischen dem Polyacetal und verfügbaren Funktionalitäten des Schlagzähmodifikators katalytisch begünstigt wird und damit sozusagen ein Blockcopolymer entsteht, das als Verträglichkeitsmacher über die Phasengrenzfläche hinweg die thermodynamische Mischbarkeit und damit die Verträglichkeit innerhalb der Mischung verbessert.

Schlagzähmodifikatoren werden typischerweise eingesetzt in Mengen von 5 Gew.-% - 50 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 Gew.-% bis 30 Gew.-%.

Als Schlagzähmodifikator vorzugsweise einsetzbar sind einzeln oder als Gemisch Polyurethane, zweiphasige Mischungen aus Polybutadien und Styrol/Acrylnitril (ABS), modifizierte Polysiloxane bzw. Silicon-Kautschuke oder Pfropfcopolymere aus einem kautschukelastischen, einphasigen Kern auf Basis von Polydien und einer harten Pfropfhülle (Kern-Hüllen- bzw. Core-Shell-Struktur). Im letzteren Fall bestehen Schlagzähmodifikatoren aus Partikeln, die überwiegend, vorzugsweise zu mehr als 70 %, eine Kern-Hüllen-Struktur aufweisen. Dabei wird der Kern von einer kautschukelastischen Polymerphase gebildet, auf die die harte Hülle, die auch aus mehreren Schichten bestehen kann, aufgepfropft ist. Der Kern ist bevorzugt einphasig, das heißt, daß der Kern überwiegend, vorzugsweise vollständig, aus der kautschukelastischen Weichphase besteht und nur in geringen Mengen, vorzugsweise keine, Einschlüsse aus harten Polymerbestandteilen der Hülle enthält. Das Pfropfcopolymer besteht meist zu 40 bis 95 Gew.-%, vorteilhaft zu 60 bis 90 Gew.-%, besonders vorteilhaft zu 70 bis 80 Gew.-% aus dem kautschukelastischen Kern. Der Anteil der Hülle (Schalen) beträgt 5 bis 60 Gew.-%, vorteilhaft 10 bis 40 Gew.-%, besonders vorteilhaft 20 bis 30 Gew.-%. Der Kern besteht im Allgemeinen aus Polydienen, wie z. B. Polybutadien oder Polyisopren und kann bis zu 10 Gew.-%, vorteilhaft bis zu 5 Gew.-%, an Comonomer-Einheiten enthalten. Als Comonomer lassen sich vorteilhaft Styrol oder Acrylnitril einsetzen. Das Kernpolymer kann auch vernetzt sein und einen Gelanteil, gemessen in Toluol, von im Allgemeinen größer

als 70 % und vorzugsweise größer als 80% besitzen. Als Vernetzer läßt sich zum Beispiel Divinylbenzol einsetzen. Die Hülle der Partikel besteht aus harten Polymeren, welche auf den Kern als Pfropfsubstrat aufgepfropft sind. Dabei kann die Hülle ein- oder mehrschalig, vorteilhaft zweischalig, ausgebildet sein. Bei mehr
5 als einer Hülle bestehen die unterschiedlichen Schichten vorteilhaft aus unterschiedlichen Polymeren oder Copolymeren. Vorteilhaft ist hierbei die erste Schicht vernetzt. Gegebenenfalls können aber auch die übrigen Schichten vernetzt sein.

- 10 Diese Schlagzähmodifikatoren und deren Aufbau sind an sich bekannt und beispielsweise in der EP-A-156,285 und EP-A-668,317 beschrieben, auf deren Offenbarung hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die Glastemperaturen der vorstehend beschriebenen Schlagzähmodifikatoren liegt
15 üblicherweise zwischen -40°C und -120°C , bevorzugt unterhalb von -60°C , insbesondere zwischen -80°C und -120°C .

Als Schlagzähmodifikatoren einsetzbare Pfropfcopolymere sind auch Materialien verwendbar, bei der der Kern überwiegend oder vollständig aus vorzugsweise
20 teilvernetzten Polyacrylsäureestern oder Polymethacrylsäureestern besteht, deren Alkoholkomponente 1 bis 15 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält. Als Comonomere kommen olefinische Monomere in Frage, vorteilhaft Butadien, Cyclooctadien, Vinylether und Halogenalkylacrylate. Der Gelanteil, gemessen in Toluol, beträgt bevorzugt mindestens 50%, besonders
25 bevorzugt mindestens 70%. Für die Pfropfhülle können die oben beschriebenen Monomeren und Monomerengemische eingesetzt werden. Auch die Teilchengrößen liegen im gleichen Bereich. Pfropfpolymeren auf Basis von Polyacrylsäureestern und Polymethacrylsäureestern sind zum Beispiel beschrieben in DE-A-1,964,156, DE-A-2,116,653, EP-A-50,265, EP-A-60,601 und EP-A-64,207, worauf Bezug genommen
30 wird. Der Kern des Pfropfpolymeren kann auch vollständig oder teilweise aus einem Silikonkautschuk und/oder unverletzten Organopolysiloxanen bestehen. Auf diesen Kern, der vorzugsweise pfropfaktive funktionelle Gruppen enthält, können die weiter

oben beschriebenen Monomere und/oder Monomergemische aufgepfropft werden. Diese Materialien sind beispielsweise in DE-A-2,659,357 beschrieben, worauf Bezug genommen wird.

- 5 Als Schlagzähkomponente, Schlagzähmodifikatoren, sind außerdem Polyurethane, vorzugsweise thermoplastische Polyurethane einsetzbar. Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Polyurethanen handelt es sich um bekannte Produkte, die beispielsweise in DE-A-1,193,240, DE-A-2,051,028 und im Kunststoff-Taschenbuch, (Saechtling, 27. Ausgabe, Hanser Verlag 1998) auf den Seiten 523 bis 542
10 beschrieben sind, worauf Bezug genommen wird.

- Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethane sind vorzugsweise thermoplastisch und damit vorzugsweise im wesentlichen unvernetzt, das heißt wiederholt ohne nennenswerte Zersetzungserscheinungen schmelzbar. Ihre reduzierten spezifischen
15 Viskositäten, gemessen bei 30°C in Dimethylformamid, liegen in der Regel bei 0,5 bis 3 dl/g, vorzugsweise bei 1-2 dl/g. Die Werte für die Reißdehnungen betragen zweckmäßigerweise 800 bis 1500 %, vorzugsweise 1000 bis 1500 %, während die Shore-Härte A bei höchstens 90, vorteilhaft nicht über 81, vorzugsweise zwischen 50 und 85, besonders bevorzugt zwischen 60 und 80, insbesondere zwischen 65
20 und 80 und die Glas Temperaturen zumeist nicht höher als 0°C, vorteilhaft nicht höher als -10°C, besonders vorteilhaft nicht höher als -20°C liegen.

- Die Polyacetal-Formmassen gemäß der Erfindung können optional weitere Additive in Mengen von meist bis zu 40 Gew.-% einzeln oder als Gemisch enthalten.
25 Einsetzbar sind beispielsweise Formaldehydfänger, tribologische Hilfsmittel, Antioxidantien, wie sterisch gehinderte Phenolverbindungen, UV-Stabilisatoren, wie Benzotriazolderivate und Benzophenonderivate, leitfähigkeitsvermittelnde Zusätze bzw. Antistatika, wie Ruße wie insbesondere Leitfähigkeitsruße, Säurefänger, Haftvermittler, Entformungshilfen, Nukleierungsmittel wie Polyoxymethylen-
30 Terpolymere oder Talk, Farbmittel wie anorganische Pigmente, zum Beispiel Titandioxid, Ultramarinblau, Kobaltblau oder organische Pigmente und Farbstoffe, wie Phthalocyanine, Anthrachinone, Gleitmittel wie Seifen und Ester, beispielsweise

Stearylstearat, Montansäureester, teilverseifte Montansäureester, Stearinsäuren, polare und/oder unpolare Polyethylenwachse, Poly- α -Olefin-Oligomere, Silikonöle, Polyalkylenglykole und Perfluoralkylether, Polytetrafluorethylen, oder sonstige Zusätze, wie ultrahochmolekulares Polyethylen, und thermoplastische oder

5 duroplastische Kunststoffadditive, Elastomere und weitere Polymere.

Als Formaldehydfänger können vorteilhaft eingesetzt werden 0,01 – 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,03 – 0,3 Gew.-%, eines zyklischen Stabilisators, der mindestens ein Stickstoffatom in Ring enthält. Beispiele sind Pyrrolidin, Piperidin, Pyrrol, Pyridin,

10 Purin, Indol, Carbazol, Tryptophan, Oxazol, Imidazol, Thiazol, Picolin, Lutidin, Collidin, Chinolin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin und ihre Derivate. Vorteilhaft sind heterocyclische Verbindungen mit mindestens einem Stickstoffatom als Heteroatom, welches entweder mit einem aminosubstituierten Kohlenstoffatom oder einer Carbonylgruppe benachbart ist, wie zum Beispiel Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin,

15 Pyrrolidon, Aminopyridin und davon abgeleitete Verbindungen. Vorteilhafte Verbindungen dieser Gattung sind Aminopyridin und davon abgeleitete Verbindungen. Geeignet sind prinzipiell alle Aminopyridine, wie zum Beispiel Melamin, 2,6-Diaminopyridin, substituierte und dimere Aminopyridine sowie Pyrrolidon und davon abgeleitete Verbindungen und aus diesen Verbindungen

20 hergestellte Mischungen. Beispiele für geeignete Pyrrolidone sind zum Beispiel Imidazolidinon und davon abgeleitete Verbindungen, wie zum Beispiel Hydantoin, dessen Derivate besonders vorteilhaft sind, insbesondere vorteilhaft sind von diesen Verbindungen Allantoin und seine Derivate. Besonders vorteilhaft sind weiter Triamino-1,3,5-Triazin (Melamin) und seine Derivate, wie zum Beispiel Melamin-

25 Formaldehydkondensate und Methylolmelamin. Ganz besonders bevorzugt sind Melamin, Methylolmelamin, Melamin-Formaldehydkondensate und Allantoin. Die zyklischen Stabilisatoren, die mindestens ein Stickstoffatom im Ring enthalten, können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

30 Weiter vorteilhaft als Formaldehydfänger eingesetzt werden können 0,001-0,5 Gew.-% eines Metallsalzes einer Carbonsäure. Vorteilhaft sind Salze von Fettsäuren, insbesondere Salze von höheren Fettsäuren mit 10 – 32 Kohlenstoffatomen,

bevorzugt 14– 32 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt sind Salze der Montansäuren und Stearinsäure. Bevorzugte Metalle sind solche, die als ein- oder zweiwertige Ionen vorkommen, z.B. Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere Erdalkalimetalle. Besonders bevorzugt sind Magnesium und Calcium, zum Beispiel
5 Calciumstearat. Ganz besonders bevorzugt ist Magnesiumstearat.

Formaldehydfänger können einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden.

Die sterisch gehinderten Phenolverbindungen können in Mengen von 0,05 bis 2,0
10 Gew. %, bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 1,0 Gew.-%, eingesetzt werden. Beispiele solcher Verbindungen sind Pentaerithryl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox 1010, Firma Ciba Geigy), Triethylenglykol-bis-[3-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat] (Irganox 245, Firma Ciba Geigy), 3,3'-bis[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-
15 propionohydrazid] (Irganox MD 1024, Fa. Ciba Geigy), Hexamethylenglykol-bis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox 259, Firma Ciba Geigy), 3,5-di-tert.butyl-4-hydroxytoluol (Lowinox BHT, Firma Great Lakes). Bevorzugt sind Irganox 1010 und vor allem Irganox 245.

20 Stabilisatoren aus der Gruppe der Benzotriazolderivate oder Benzophenonderivate oder aromatischen Benzoatderivate können in einer Menge von 0,01 – 1,0 Gew. %, bevorzugt 0,05 – 0,8 Gew. % enthalten sein. Bevorzugt ist 2-[2'-Hydroxy-3',5'-bis(1,1-dimethylbenzyl)phenyl]-benzotriazol, das als Tinuvin 234 (Firma Ciba Geigy) im Handel erhältlich ist.

25 Als Lichtstabilisator können beispielsweise 0,01 – 0,8 Gew. %, bevorzugt 0,05 – 0,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,4 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins zur Lichtstabilisierung (HALS) in der erfindungsgemäßen Formmasse enthalten sein. Bevorzugt sind 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-Verbindungen, z.B. Bis-(2,2,6,6-
30 tetramethyl-4-piperidyl)-sebazat (Tinuvin 770, Firma Ciba Geigy) oder das Polymer aus Bernsteinsäuredimethylester und 1-(2-Hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidin (Tinuvin 622, Firma Ciba Geigy).

Die erfindungsgemäßen Polyoxymethylen-Formmassen können mit den üblichen und bekannten Mischverfahren wie Granulieren, Extrusion, Kneten etc. hergestellt werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Formmassen hergestellt, indem

5 Polyoxymethylen Polymer mit Zusatzstoffen und Stabilisatoren vermischt und die Mischung anschließend granuliert wird.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften, insbesondere Festigkeit, Schlagzähigkeit, Bruchdehnung und

10 Bindenahtfestigkeit aus. Dabei verbessert sich die chemische Anbindung und damit die Verträglichkeit der Zusatzstoffe mit dem Polyacetal. Weiter zeichnen sich die erfindungsgemäßen Formmassen durch eine geringe Schädigung bzw. Zersetzung des Polyacetals, geringere Formaldehydemissionen und eine verbesserte

Beständigkeit gegenüber Medien aus.

15 Bei der Verstärkung mit Glasfasern kann durch die verbesserte Anbindung auch der Einsatz verschiedener Fasertypen mit unterschiedlichen Schlichte- und Haftvermittleradditiven zu sehr guten mechanischen Eigenschaften führen, die bei Verwendung von borhaltigen Haftvermittlern nicht zugänglich wären. Die Vorteile der

20 Erfindung liegen insbesondere in der geringen Zersetzung des Polyacetals, der höheren Beständigkeit und Alterungsbeständigkeit, einer geringen Formaldehydemission, hohen Festigkeit, Schlagzähigkeit, Bruchdehnung und Bindenahtfestigkeit, besserer Beständigkeit bei Medienkontakt und der Wirkung des Katalysators unabhängig von der Fasertyp / Schlichte.

25

Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung für den Fachmann illustrieren und weitere vorteilhafte Ausführungen offenbaren, ohne jedoch den Schutzbereich

30 einzuschränken.

Als Basismaterial wurde das Polyoxymethylen-Copolymer Hostaform 13021 von

Ticona eingesetzt. Als weitere Hilfsstoffe wurden 1,41 Gew.-% einer Mischung enthaltend Melamin, Nukleierungsmittel und Antioxidans eingesetzt.

Als Zusatzstoffe wurden Glasfasern verwendet. Als Glasfaser wurde die Glasfaser
5 NEG T-651H 11µm (Hersteller: Nippon Electric Glass Co., Ltd., Osaka, Japan.) verwendet.

Die Versuche 1 bis 4 sind Vergleichsbeispiele.

10 Die Beispiele gemäß der Erfindung sind 5 bis 19.

In Versuch 1 wurde kein Katalysator eingesetzt.

In den Versuchen 2 bis 4 wurde Borsäure eingesetzt.

15 In den Versuchen 5 bis 8 wurde Ethyltriphenylphosphoniumbromid, in den Versuchen 9 und 10 Tetraphenylphosphoniumbromid, in den Versuchen 11 und 12 Tetrabutylphosphoniumbromid, in den Versuchen 13 und 14 Triphenylphosphan, in den Versuchen 15 und 16 Stearyltributylphosphoniumbromid und in den Versuchen
20 17 bis 19 wurde Tetra-n-butyltitanat(IV) als Katalysator verwendet.

Die Mengen in der Tabelle sind in Gew.-% angegeben, Zugfestigkeit und Zug-Elastizitätsmodul in MPa, Bruchdehnung in %, Schlagzähigkeiten in kJ/m², TS- und H0-erte werden in % angegeben, KS240 in %/h (Prozent pro Stunde).

25 Die Bestandteile wurden zusammen mit Glasfasern vermengt und anschließend auf einem Extruder (Doppelschneckenextruder ZSK 25MC, Werner & Pfleiderer, Deutschland) bei 190°C Gehäusetemperatur extrudiert und granuliert.
Prüfkörperherstellung: Das Polyacetalgranulat wurde durch Spritzguss zu
30 Normprüfkörpern verarbeitet und entsprechend den nachfolgend aufgeführten Methoden charakterisiert: Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Zug-E-Modul wurden nach ISO 527 im Zugversuch ermittelt. Charpy Schlagzähigkeit wurde nach ISO 179-1/eU

für ungekerbte Prüfkörper bzw. nach ISO 176-1/eA für eingekerbte Prüfkörper im Schlagzugversuch ermittelt.

Die Werte für den Gewichtsverlust bei 240°C (Thermowaage (KS 240)) werden
5 durch Erhitzen einer Probe für 25 bis 60 Minuten auf 240°C unter
Stickstoffatmosphäre auf einer Thermowaage bestimmt. Es wird der Gewichtsverlust
in Milligramm pro Zeit erhalten. Der Gewichtsverlust wird in Prozent pro Stunde
angegeben.

10 Die Werte für den 155°C Formaldehyd-Abbau werden durch Erhitzen einer Probe
auf 155°C bestimmt. Dabei wird die Formaldehyd-Emission aus dem Polyacetal
ermittelt, indem der Formaldehyd mit Inertgas aus dem Probenraum ausgetragen
wird. Das Formaldehyd-beladene Inertgas perlt durch eine Natriumsulfitlösung.
Dabei reagiert Formaldehyd mit Natriumsulfit unter Freisetzung von Natronlauge.
15 $(\text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{CH}_2(\text{NaSO}_3)\text{OH})$. Die entstandene Lauge wird
mit Säure titriert.

Die thermische Stabilität der Polyacetalschmelze wird dadurch bestimmt, dass die
Probe für 2 Stunden auf 230°C unter Luft erhitzt wird. Der Gewichtsverlust wird in
20 Prozent vom Ausgangsgewicht angegeben.

Die Tabellen 1 bis 3 enthalten die Zusammensetzungen der Formmassen und die
entsprechenden Prüfergebnisse.

25 Durch den Einsatz der Katalysatoren konnten die mechanischen Kennwerte, wie die
Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und noch signifikanter die schlagmechanischen
Eigenschaften, insbesondere die Schlagzähigkeit, noch deutlicher die
Kerbschlagzähigkeit verbessert werden. Daneben zeichnen sich die verwendeten
Katalysatoren durch eine geringe thermische Schädigung des Polyacetals (hohe
30 thermische Stabilität) aus.

Insbesondere Beispiel 6 mit 0,005 Gew.-% Ethyltriphenylphosphoniumbromid

zeichnet sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften bei gleichzeitig sehr niedriger Schädigung des Polyacetals und niedrigen Formaldehyd-Emissionen (155°C Formaldehyd-Abbauwert) aus.

- 5 Noch niedrigere Zersetzungsneigung auf das Polyacetal und höhere Beständigkeit weist Beispiel 19 auf. Hier ist insbesondere die gleichzeitige Wirkung auf Zugfestigkeit und Steifigkeit signifikant.

Im Vergleich zu Borsäure sind höhere Zugfestigkeiten, Bruchdehnungen,

- 10 Schlagzähigkeiten und Kerbschlagzähigkeiten bei niedrigerem Schädigungsgrad des Polyacetals zugänglich, wie in Beispiel 6 zu sehen.

Tabelle 1

Bestandteil / Eigenschaften	Einheit	1	2	3	4	5	6	7
Polyoxymethylene-Copolymer	Gew.-%	72,5900	72,5400	72,5600	72,5800	72,5600	72,5850	72,5890
Zusatzstoffe	Gew.-%	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
Glasfaser	Gew.-%	26	26	26	26	26	26	26
Borsäure	Gew.-%	-	0,05	0,03	0,01			
P(Ph)3EtBr	Gew.-%	-				0,03	0,005	0,001
P(Ph)4Br								
P(Bu)4Br								
Stearyltributylphosphoniumbromid								
P(Ph)3								
n-Butyltitanat (IV)	Gew.-%							
MVR 190/2,16	ml/10min	3,0	4,1	3,8	4,0	4,9	3,8	3,5
Zug-E-Modul	MPa	9320	9423	9599	9150	9181	9421	9495
Zugfestigkeit	MPa	130	145	147	142	150	150	144
Bruchdehnung	%	2,4	2,8	2,8	2,9	3,0	3,1	2,8
Schlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	48	59	60	62	61	69	62
Kerbschlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	6,5	9,0	9,3	9,1	9,7	11,1	9,7
Thermische Stabilität (230°C)	%	1,4	7,3	4,9	3,5	5,9	2,1	2,0
KS 240: Thermowaage	%/h	0,11	1,08	0,74	0,57	1,59		
155°C, Formaldehyd-Abbauwert	ppm/h	0	72	17	15	90	9	5

Tabelle 2

Bestandteil / Eigenschaften	Einheit	8	9	10	11	12	13	14
Polyoxymethylene-Copolymer	Gew.-%	72,5893	72,5600	72,5850	72,5600	72,5850	72,5600	72,5850
Zusatzstoffe	Gew.-%	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
Glasfaser	Gew.-%	26	26	26	26	28	26	26
Borsäure	Gew.-%							
P(Ph)3EtBr	Gew.-%	0,0007						
P(Ph)4Br			0,03	0,005				
P(Bu)4Br					0,03	0,005		
Stearyltributylphosphoniumbromid								
P(Ph)3							0,03	0,005
n-Butyltitanat (IV)	Gew.-%							
MVR 190/2,16	ml/10min	3,4	3,6	3,4	3,3	3,6	3,3	3,1
Zug-E-Modul	MPa	9603	9536	6510	9631	9632	9611	9498
Zugfestigkeit	MPa	141	148	143	151	151	144	144
Bruchdehnung	%	2,7	2,9	2,7	2,9	2,9	2,7	2,8
Schlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	58	65	56	64	66	60	60
Kerbschlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	8,9	10,5	9,2	10,7	10,8	9,3	9,1
Thermische Stabilität (230°C)	%	1,9	2,2	2,2	5,2	2,2	1,8	1,8
KS 240: Thermowaage	%/h							
155°C, Formaldehyd-Abbauwert	ppm/h	5	15	10	14	18	4	4

Tabelle 3

Bestandteil / Eigenschaften	Einheit	15	16	17	18	19
Polyoxymethylene-Copolymer	Gew.-%	72,5600	72,5850	72,0900	72,4900	72,5850
Zusatzstoffe	Gew.-%	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
Glasfaser	Gew.-%	26	26	26	26	26
Borsäure	Gew.-%					
P(Ph)3EtBr	Gew.-%					
P(Ph)4Br						
P(Bu)4Br						
Stearyltributylphosphoniumbromid		0,03	0,005			
P(Ph)3						
n-Butyllitanat (IV)	Gew.-%			0,500	0,100	0,005
MVR 190/2,16	ml/10min	3,5	3,4	3,8	3,7	3,0
Zug-E-Modul	MPa	9514	9576	9353	12479	10079
Zugfestigkeit	MPa	144	141	83	150	143
Bruchdehnung	%	2,7	2,6	1,5	2,0	2,6
Schlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	60	55	22	46	58
Kerbschlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	9,7	9,0	5,3	7,1	8,8
Thermische Stabilität (230°C)	%	2,8	1,7	2,3	1,3	1,8
KS 240: Thermowaage	%/h			0,14	0,17	0,13
155°C, Formaldehyd-Abbauwert	ppm/h	1	0	3	5	0

Die folgenden Beispiele beschreiben die Herstellung der erfindungsgemäßen langfaserverstärkten Polyacetal-Formmassen.

- Als Zusatzstoffe wurden Glasfasern verwendet. Die untersuchten
- 5 langfaserverstärkten Polyacetal-Kunststoffstrukturen wurden nach dem Pultrusionsverfahren hergestellt. Dazu wurde eine Reihe von Glasfaser Bündel (E-Glas, direkt roving 2200 tex, Star®Rov 860, Hersteller: Johns Manville, Engineered Products Group, Denver, CO, USA) bei kontinuierlichem Abwickeln erhitzt und dann durch eine Schmelzdüse geleitet. Die Schmelzdüse war befüllt mit einer Schmelze
- 10 aus einem Polyacetal-Kunststoff. Die Bestandteile der Schmelze wurden zuvor in einem Extruder im Gewichtsverhältnis, wie in Tabelle 1 angegeben geschmolzen. Als Basismaterial wurde das Polyoxymethylen-Copolymer Hostaform 52021 von Ticona eingesetzt. Als weitere Hilfsstoffe wurden 1,41 Gew.-% einer Mischung enthaltend Melamin, Nukleierungsmittel und Antioxidans eingesetzt. Die
- 15 Glasfaserbündel wurden in den geschmolzenen Kunststoff in der Schmelzdüse getaucht. In diesem Schritt wurde der Anteil der Glasfaserbündel auf 40 Gew.-% eingestellt, in dem die Abzugsgeschwindigkeit der Glasfaserbündel und die Zugabemengen an geschmolzenen Polyacetal-Kunststoff geregelt wurden. Die Glasfaserstränge wurden ausführend aus der Schmelzdüse durch eine Formdüse
- 20 und eine Formrolle geführt und abgekühlt. Dann wurden die Stränge mit einem Stranggranulator auf eine stäbchenförmige Struktur von 10 mm Länge geschnitten.

- Die Versuche 20 bis 21 sind Vergleichsbeispiele. Die Beispiele gemäß der Erfindung sind 22 und 23. In Versuch 20 wurde kein Katalysator eingesetzt. In Versuch 21
- 25 wurde Borsäure eingesetzt. In Versuch 22 wurde Ethyltriphenylphosphoniumbromid, in Versuch 23 Tetra-n-butyltitanat(IV) als Katalysator verwendet.

- Die Mengen in der nachstehenden Tabelle sind in Gew.-% angegeben, Zugfestigkeit und Zug-Elastizitätsmodul in MPa, Bruchdehnung in %, Schlagzähigkeiten in kJ/m²,
- 30 TS wird in %, 155°C Test in ppm/h (ppm Formaldehyd pro Stunde) angegeben. Prüfkörperherstellung: Das Polyacetalgranulat wurde durch Spritzguss zu Normprüfkörpern verarbeitet und entsprechend den nachfolgend aufgeführten

Methoden charakterisiert: Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Zug-E-Modul wurden nach ISO 527 im Zugversuch ermittelt. Charpy Schlagzähigkeit wurde nach ISO 179-1/eU für ungekerbte Prüfkörper bzw. nach ISO 176-1/eA für eingekerbte Prüfkörper im Schlagzugversuch ermittelt.

5

Die Werte für den 155°C Formaldehyd-Abbau werden durch Erhitzen einer Probe auf 155°C bestimmt. Dabei wird die Formaldehyd-Emission aus dem Polyacetal ermittelt, indem der Formaldehyd mit Inertgas aus dem Probenraum ausgetragen wird. Das Formaldehyd-beladene Inertgas perlt durch eine Natriumsulfitlösung.

10 Dabei reagiert Formaldehyd mit Natriumsulfit unter Freisetzung von Natronlauge. ($\text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{CH}_2(\text{NaSO}_3)\text{OH}$). Die entstandene Lauge wird mit Säure titriert.

15 Die thermische Stabilität der Polyacetalschmelze wird dadurch bestimmt, dass die Probe für 2 Stunden auf 230°C unter Luft erhitzt wird. Der Gewichtsverlust wird in Prozent vom Ausgangsgewicht angegeben.

Die Tabelle 4 enthält die Zusammensetzungen der Formmassen und die entsprechenden Prüfergebnisse.

20

Durch den Einsatz der Katalysatoren konnten die mechanischen Kennwerte, wie die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und noch signifikanter die schlagmechanischen Eigenschaften, insbesondere die Kerbschlagzähigkeit, noch deutlicher die Schlagzähigkeit verbessert werden. Daneben zeichnen sich die verwendeten

25 Katalysatoren durch eine geringe thermische Schädigung des Polyacetals (niedriger TS-Wert, hohe thermische Stabilität) aus.

Insbesondere Beispiel 22 mit 0,005 Gew.-% Ethyltriphenylphosphoniumbromid zeichnet sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften bei gleichzeitig sehr

30 niedriger Schädigung des Polyacetals und niedrigen Formaldehyd-Emissionen (155°C Formaldehyd-Abbauwert) aus.

Im Vergleich zu Borsäure sind höhere Zugfestigkeiten, Bruchdehnungen, Schlagzähigkeiten und Kerbschlagzähigkeiten bei niedrigerem Schädigungsgrad des Polyacetals zugänglich, wie in Beispiel 22 zu sehen.

Tabelle 4

Bestandteil /	Einheit	20	21	22	23
Polyoxymethylen-Copolymer	Gew.-	58,590	58,560	58,585	58,490
Zusatzstoffe	Gew.-	1,41	1,41	1,41	1,41
Glasfaser	Gew.-	40	40	40	40
Borsäure	Gew.-		0,03		
P(Ph)3EtBr	Gew.-			0,00	
n-Butyltitanat	Gew.-				0,10
Zug-E-Modul	MPa	1298	1384	1405	1347
Zugfestigkeit	MPa	108	159	192	113
Bruchdehnung	%	1,2	1,6	2,0	1,1
Schlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m	22	42	66	31
Kerbschlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m	15,9	24,8	25,9	25,0
Thermische Stabilität (230°C)	%		5,6	3,0	
155°C. Formaldehyd-Abbauwert	ppm/		33	9	

Patentansprüche

1. Polyacetal-Formmasse enthaltend
 - a) 20 Gew.-% - 99 Gew.-% eines Polyacetalhomo- oder Copolymeren,
 - 5 b) 0,1 Gew.-% - 80 Gew.-% eines Zusatzstoffes, und
 - c) bis zu 1,0 Gew. % eines Katalysators, der eine chemische Reaktion zwischen dem Polyacetal-Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert,wobei der Katalysator das Element Bor nicht enthält und keine Brönsted-
10 Säure ist.
2. Polyacetal langfaserverstärkte Formmasse nach Anspruch 1 enthaltend
 - d) 20 Gew.-% - 90 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo- oder – Copolymers;
 - 15 e) 10 Gew.-% - 80 Gew.-% einer Verstärkungsfaser,
 - f) 0,00001 Gew.-% - 1,0 Gew.-% mindestens eines Katalysators, der eine chemische Reaktion zwischen dem Polyacetalhomo- oder Copolymeren und der Oberfläche der Verstärkungsfaser katalysiert.
- 20 3. Polyacetal-Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Komponente a) 20 bis 99 Gew %, an Komponente b) 0,1 bis 80 Gew. % und an Komponente c) 0,00001 bis 0,5 Gew.-% beträgt.
4. Polyacetal-Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein
25 Katalysator oder eine Mischung von Katalysatoren eingesetzt wird, der Umesterungs-, Umamidierungs- oder Umurethanisierungsreaktionen katalysiert oder der die Ausbildung von Ester-, Amid- und Urethangruppen katalysiert.
5. Polyacetal-Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der
30 Katalysator ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Phosphoniumsalzen, Phosphanen, Ammoniumsalzen, Sulfoniumsalzen, Titanaten, Titanylverbindungen, Zirconaten und deren Mischungen.

6. Polyacetal-Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus mineralischen Füllstoffen, Verstärkungsfasern, Schlagzähmodifikatoren, oder deren Mischungen.
7. Polyacetal Formmasse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Schlagzähmodifikator ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, zweiphasigen Mischungen aus Polybutadien und Styrol/Acrylnitril (ABS), modifizierten Polysiloxanen, Silicon-Kautschuken, Pfropfcopolymeren aus einem kautschukelastischen, einphasigen Kern auf Basis von Polydien und einer harten Pfropfhülle (Kern-Hüllen- bzw. Core-Shell-Struktur), oder aus Gemischen dieser Komponenten.
8. Polyacetal-Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Ethyltriphenylphosphoniumbromid, Tetraphenylphosphoniumbromid, Tetrabutylphosphoniumbromid, Stearyltributylphosphoniumbromid, Triphenylphosphan, n-Butyltitanat oder deren Mischungen.
9. Polyacetal-Formmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse ein Glasfaserbündel ist, welches mit einer oder mehrerer Schichten des Polyacetalhomo- oder Copolymeren ummantelt ist, so dass die Fasern mit dem Polyacetalhomo- oder Copolymeren imprägniert sind.
10. Polyacetal-Formmasse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die das Glasfaserbündel von dem Polyacetalhomo- oder Copolymeren oder einem Blend von Polyacetalhomo- oder Copolymeren benetzt ist und das imprägnierte Glasfaserbündel von einer anderen Komponente ummantelt ist und das imprägnierte Glasfaserbündel und die andere Komponente an der Oberfläche miteinander verbunden sind.

11. Geformter Gegenstand erhältlich durch Formgebung einer Polyacetal-
Formmasse nach Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ☐ International Application No

P ☐ 03/02174

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L59/00 C08K7/14 C08K5/50 C08K5/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 625 (C-1279), 29 November 1994 (1994-11-29) & JP 06 240105 A (POLYPLASTICS CO), 30 August 1994 (1994-08-30) abstract	1-6,8,11
X	& JP 06 240105 T (POLYPLASTICS CO) 30 August 1994 (1994-08-30) paragraph '0006! paragraph '0012!; example 12; table 3 paragraph '0014!; examples 15-17; table 5 ---	1-6,8,11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 209 (C-186), 14 September 1983 (1983-09-14) & JP 58 109551 A (MITSUBISHI GAS KAGAKU KK), 29 June 1983 (1983-06-29) abstract ----- -/-	1,3-6,11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2003

Date of mailing of the international search report

07/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Öhm, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP 03/02174

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 180 761 A (SHIAO SHIN-JEN) 19 January 1993 (1993-01-19) column 5, line 10 - line 11 column 7, line 6 - line 15; example 13 -----	1,3-6,11
A	EP 0 765 910 A (POLYPLASTICS CO) 2 April 1997 (1997-04-02) cited in the application claims 1,2 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP 03/02174

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 06240105	A	30-08-1994	JP 3224158 B2	29-10-2001
JP 58109551	A	29-06-1983	JP 1609140 C	28-06-1991
			JP 2033740 B	30-07-1990
US 5180761	A	19-01-1993	AU 9032591 A	30-12-1992
			WO 9220736 A1	26-11-1992
EP 0765910	A	02-04-1997	JP 3285480 B2	27-05-2002
			JP 9151298 A	10-06-1997
			BR 9603876 A	02-06-1998
			CA 2186558 A1	30-03-1997
			CN 1152588 A ,B	25-06-1997
			EP 0765910 A2	02-04-1997
			KR 196682 B1	15-06-1999
			US 5777019 A	07-07-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P 03/02174

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L59/00 C08K7/14 C08K5/50 C08K5/56

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 625 (C-1279), 29. November 1994 (1994-11-29) & JP 06 240105 A (POLYPLASTICS CO), 30. August 1994 (1994-08-30) Zusammenfassung	1-6,8,11
X	& JP 06 240105 T (POLYPLASTICS CO) 30. August 1994 (1994-08-30) Absatz '0006! Absatz '0012!; Beispiel 12; Tabelle 3 Absatz '0014!; Beispiele 15-17; Tabelle 5 ----	1-6,8,11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 209 (C-186), 14. September 1983 (1983-09-14) & JP 58 109551 A (MITSUBISHI GAS KAGAKU KK), 29. Juni 1983 (1983-06-29) Zusammenfassung ----- -/-	1,3-6,11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie-

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juni 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Öhm, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P 03/02174

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 180 761 A (SHIAO SHIN-JEN) 19. Januar 1993 (1993-01-19) Spalte 5, Zeile 10 - Zeile 11 Spalte 7, Zeile 6 - Zeile 15; Beispiel 13 -----	1,3-6,11
A	EP 0 765 910 A (POLYPLASTICS CO) 2. April 1997 (1997-04-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP 03/02174

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 06240105 A	30-08-1994	JP 3224158 B2	29-10-2001
JP 58109551 A	29-06-1983	JP 1609140 C	28-06-1991
		JP 2033740 B	30-07-1990
US 5180761 A	19-01-1993	AU 9032591 A	30-12-1992
		WO 9220736 A1	26-11-1992
EP 0765910 A	02-04-1997	JP 3285480 B2	27-05-2002
		JP 9151298 A	10-06-1997
		BR 9603876 A	02-06-1998
		CA 2186558 A1	30-03-1997
		CN 1152588 A , B	25-06-1997
		EP 0765910 A2	02-04-1997
		KR 196682 B1	15-06-1999
		US 5777019 A	07-07-1998

Polyoxymethylene molding compound and molded body produced therefrom

The present invention relates to novel polyoxymethylene molding compositions with improved mechanical properties.

5

The superior mechanical properties of polyoxymethylene molding compositions are the reason for their use in numerous applications. To improve their properties, the polyoxymethylene homo- and copolymers are provided with additives to adapt the properties to the applications, for
10 examples being mineral fillers, reinforcing fibers, or impact modifiers.

The effect of these additives on the properties of the molding composition is affected by the coupling of the additive to the plastics matrix. This often means that some additives are not suitable for all plastics, or that they are
15 provided with sizes which bring about improved coupling to the plastics matrix.

The additives here, in particular reinforcing fibers, are coated with sizes, and once the size has been dried these fibers are incorporated into the
20 molten polymer. However, this procedure is often insufficient in the case of polyacetal.

JP-A-09/176,443 therefore describes the use of orthoboric acid together with fibrous reinforcing materials as an additive in polyoxymethylene
25 molding compositions, thus giving a material with good mechanical properties.

EP-A-765,910 describes the use of boric acids with inorganic fillers in the processing of polyacetals, giving moldings with excellent mechanical
30 properties. The boric acid brings about a degree of attack on, and degradation of, the plastic, thus producing reacting groups which react with the surface of the inorganic filler.

However, a disadvantage with the use of boric acid is that polyacetal is at
35 least to some extent decomposed by boric acid - as it is by any other Brönsted acid - the result being that at least some of the gain in mechanical stability is lost via the degradation of the polymer. In addition, the

degradation increases the formaldehyde emission, and the extent of the advantageous effect is highly dependent on the nature of the fillers used and their surface treatment, or the material used as size.

- 5 The object therefore consisted in finding compounds whose addition brings about improved coupling of additives, such as mineral fillers, fibrous reinforcing materials, and/or impact modifiers, but brings about less degradation of the polyacetal, and thus providing a polyacetal molding composition which has a very low level of decomposition of the polyacetal,
- 10 has relatively high stability and aging resistance, has lower formaldehyde emission, has high strength and impact strength, high tensile strain at break and high weld line strength, and better stability in contact with fluids, the effect being independent of the fiber type or material used as size.
- 15 Another object consisted in finding compounds whose addition brings about improved coupling of additives, in particular of reinforcing fibers, to the polyacetal matrix but which bring about less degradation of the polyacetal, and thus providing a long-fiber-reinforced thermoplastic polyacetal structure with improved mechanical properties and having the advantageous
- 20 properties described above.

The improved coupling of the additive phase to the polyacetal matrix is apparent in increased interfacial adhesion and - depending on the nature of the additive - in improved mechanical properties of the molding, and/or in

25 improved dispersion of the additive in the polyacetal matrix.

This object is achieved via a polyacetal molding composition comprising at least one catalyst which catalyzes a chemical reaction between the polyacetal matrix polymers and the surface of the additive, and which does

30 not comprise the element boron, and is not a Brönsted acid.

The present invention therefore provides a polyacetal molding composition comprising

35 from 20 to 99% by weight of a polyacetal homo- or copolymer,
from 0.1 to 80% by weight of an additive, and
up to 1.0% by weight, preferably from 0.00001 to 0.5% by weight, of a catalyst which catalyzes a chemical reaction between the polyacetal matrix

polymer and the surface of the additive, where the catalyst does not comprise the element boron and is not a Brönsted acid.

5 In one preferred embodiment, the present invention provides a long-fiber-reinforced thermoplastic polyacetal molding composition comprising from 20 to 90% by weight of a polyacetal from 10 to 80% by weight of a reinforcing fiber, up to 1.0% by weight, preferably 0.00001 to 0.5% by weight of at least one catalyst which catalyzes a chemical reaction between the polyacetal matrix
10 polymer and the surface of the additive, where the catalyst does not comprise the element boron and is not a Brönsted acid.

This type of polyacetal molding composition or this type of long-fiber-reinforced polyacetal molding composition has high strength, excellent
15 impact strength, and also high tensile strain at break and high weld seam strength.

Catalysts which may be used according to the invention are in principle any of the compounds which catalyze a chemical reaction between the
20 polyacetal matrix polymer and the surface of the additives, and which do not comprise the element of boron and which are not a Brönsted acid.

The chemical reactions may be either the reaction of reactive groups of the polyacetal matrix polymer with reactive groups on the surface of the
25 additive, or may be chemical reactions in which covalent bonds are formed between coupling agents used and polyacetal matrix and/or a surface of the additive, or in which covalent bonds form between two portions of a coupling agent, one portion of which is compatible with the polyacetal matrix polymer and the other portion of which is compatible with the surface
30 of the additives.

Examples of reactions catalyzed according to the invention for forming covalent bonds between the polyacetal matrix polymers and the surface of the additive are any of the reactions in which covalent bonds form between
35 identical or different reactive groups.

Examples of reactive groups are hydroxy, thiol, mercaptan, amine, ester, amide, anhydride, carboxy, carbonate, sulfonic acid, epoxy, urethane,

thiourethane, isocyanate, allophanate, urea, biuret, lactone, lactam, oxazolidine, and carbodiimide groups, and halogen atoms.

5 Examples of chemical reactions are reactions between identical reactive groups, such as transesterification, transamidation or transurethanization reactions; or reactions between different reactive groups, such as ester formation, amide formation, or urethane formation, or formation of carbon-carbon bonds.

10 Catalysts which are used according to the invention are preferably compounds which catalyze transesterification, transamidation or transurethanization reactions, or which catalyze the formation of ester groups, amide groups, and the urethane groups.

15 It is preferable to use compounds which can also be used as transesterification catalysts.

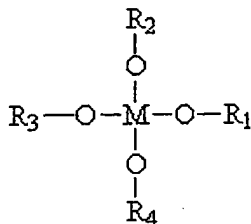
These are advantageously Lewis acids, but they cannot be Brönsted acids. The amounts of these compounds used according to the invention are up to 1.0% by weight, preferably from 0.00001 to 0.5% by weight, advantageously from 0.0005 to 0.03% by weight, and particularly advantageously from 0.0007 to 0.01% by weight, in particular from 0.0007 to 0.005% by weight, based on the total amount of the molding composition.

25 Examples of suitable catalysts are MgX_2 , BiX_3 , SnX_4 , SbX_5 , FeX_3 , GaX_3 , HgX_2 , ZnX_2 , AlX_3 , TiX_4 , MnX_2 , ZrX_4 , $[R_4N]^+{}_qA^{q-}$, $[R_4P]^+{}_qA^{q-}$ where X may be a halogen atom, i.e. I, Br, Cl or F, and/or an -OR or -R group, where R is alkyl or aryl, q is a whole number from 1 to 3, and A is a q-valent anion, such as halide, sulfate, or carboxylate.

It is also possible to use mixtures of various catalysts.

35 Other, particularly advantageous catalysts are selected from the group consisting of phosphonium salts, phosphanes, ammonium salts, sulfonium salts, titanates, titanil compounds, zirconates, and their mixtures.

Titanates and zirconates are preferably compounds of the formula I



where M is titanium or zirconium and R₁, R₂, R₃, and R₄ are monovalent organic radicals which may be identical or different.

5

The radicals R₁ to R₄ may specifically be alkyl radicals having from one to twenty carbon atoms, where appropriate having substitution with one or more hydroxy or alkoxy groups and/or with halogen atoms, e.g. methyl, ethyl, hydroxyethyl, propyl, butyl, dodecyl, hexadecyl, or stearyl; aromatic groups which, where appropriate, may have substitution with one or more hydroxy or alkoxy groups and/or with halogen atoms, e.g. phenyl or naphthyl, or else condensed aromatic radicals, e.g. those derived from 2-halomethylnaphthalene, 9-halomethylantracene, and 9-halomethylphenanthrene; araliphatic groups which, where appropriate, may have substitution with one or more hydroxy or alkoxy groups, and/or with halogen atoms, e.g. benzyl.

20 Titanates or zirconates which may be used advantageously are tetraalkyl titanates and tetraalkyl zirconates, where the R₁ to R₄ may be identical or different and have from 1 to 20 carbon atoms, advantageously from 2 to 10 carbon atoms, in particular from 3 to 8 carbon atoms.

25 Lower tetraalkyl titanates and lower tetraalkyl zirconates, e.g. titanium tetramethoxide, are often volatile, and for this reason preference should mostly be given to the less volatile higher homologs, such as titanium tetrabutoxide. Use may advantageously be made of titanium tetrabutoxide, zirconium tetrabutoxide, tetrapentyl titanate, tetrapentyl zirconate, tetrahexyl titanate, tetrahexyl zirconate, tetraisobutyl titanate, tetraisobutyl zirconate, tetra-tert-butyl titanate, tetra-tert-butyl zirconate, triethyl tert-butyl titanate, triethyl tert-butyl zirconate, and similar compounds.

30 Other titanates or zirconates whose use is preferred are mixed oxides of the formulae Mt₄TiO₄, Mt₂TiO₃, Mt₂Ti₂O₅, Mt₂Ti₃O₇, Mt₄ZrO₄, Mt₂ZrO₃,

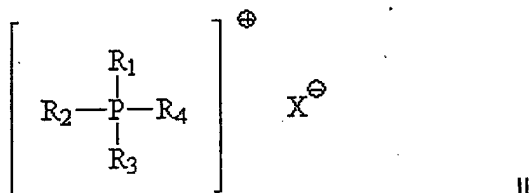
Mt₂Zr₂O₅, and Mt₂Zr₃O₇, where Mt is a mono- or divalent metal, preferably an alkaline metal or an alkaline earth metal.

5 Titanyl compounds preferably have the structure $[Ml^{p+}]_s[TiO]^{2+}[A^{r-}]_t$, where p is 1 or 2, s is 0, 1 or 2, Ml is a mono- or divalent metal, A is an r-valent anion, r and t, independently of one another, are 1 or 2, and s*p+2 is equal to r*t. Preferred values are p=1, s=0 or 2, r=1 or 2, and t=2.

10 Ml is preferably an alkali metal cation. A is preferably an anion of a mono- or dibasic carboxylic acid, such as acetic acid or oxalic acid.

An example of a titanyl compound whose use is preferred is potassium titanyl bisoxalate (K₂[C₄O₉]Ti).

15 Phosphonium salts may particularly advantageously be used as catalyst according to the invention. Preferred phosphonium salts used according to the invention are compounds of the formula II



20 where R₁, R₂, R₃, and R₄ are identical or different, and may assume one of the definitions defined above, and where X may assume one of the definitions defined above.

Examples of particularly preferred phosphonium salts are

1-(acetyl-amino-2-phenylvinyl)triphenylphosphonium perchlorate,
 (1-benzoylamino-2,2-bis(4-Cl-phenylsulfanyl)vinyl)triphenylphosphonium
 25 chloride, (1-benzoylamino-2,2-bisethylsulfanylvinyl)triphenylphosphonium
 chloride, (1-benzoylamino-2,2-bisphenylsulfanylvinyl)triphenylphosphonium
 chloride, 1-(benzoylamino-2,2-dichlorovinyl)triphenylphosphonium chloride,
 (1-benzoylamino-2,2-dichlorovinyl)triphenylphosphonium iodide,
 (1-benzoylamino-2-(4-chlorophenyl)vinyl)triphenylphosphonium chloride,
 30 (1-benzoylamino-2-(4-Cl-phenylsulfanyl)vinyl)triphenylphosphonium
 chloride, (1-benzoylamino-2-(4-nitrophenyl)vinyl)triphenylphosphonium
 chloride, (1-benzoylamino-2-chlorovinyl)triphenylphosphonium chloride,
 (1-benzoylamino-2-Cl-2-ethylsulfanylvinyl)triphenylphosphonium chloride,

tetraphenylphosphonium chloride, tetrabutylphosphonium chloride, dimethylbehenylphosphonium chloride, trimethyldodecylphosphonium chloride, trimethyloctadecylphosphonium chloride, trimethylhexadecylphosphonium chloride, tetrabutylphosphonium chloride, stearyltributylphosphonium chloride, tetraethylphosphonium bromide, tetrabutylphosphonium bromide, dimethylbehenylphosphonium bromide, trimethyldodecylphosphonium bromide, trimethyloctadecylphosphonium bromide, trimethylhexadecylphosphonium bromide, tetrabutylphosphonium bromide, stearyltributylphosphonium bromide.

10

Very particularly preferred phosphonium salts bear, as at least one of the radicals R_1 to R_4 , an aryl radical, advantageously at least one phenyl radical, e.g. tetraphenylphosphonium chloride or tetraphenylphosphonium bromide. Particularly preferred phosphonium salts contain, as radicals R_1 to R_4 , both aromatic and aliphatic radicals, in particular three aryl radicals, such as phenyl radicals. Examples of this group last mentioned are ethyltriphenylphosphonium chloride, ethyltriphenylphosphonium bromide.

15

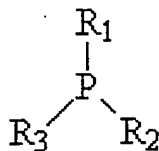
Other suitable compounds are known to the person skilled in the art, and are readily obtainable and, by way of example, can be found at <http://www.sigma-aldrich.com>.

20

Other catalysts which may be used are the ammonium and sulfonium salts defined by analogy with formula II, and also phosphanes.

25

Preferred phosphanes are compounds of the formula IIa



IIa

where the radicals R_1 to R_3 may be identical or different and are defined by analogy with the radicals R_1 to R_4 of the phosphonium salts represented in formula II.

30

Triphenylphosphane, $P(C_6H_5)_3$, is particularly advantageous.

The amounts used of the ammonium salts, sulfonium salts, and

phosphanes, and also in particular the phosphonium salts, may advantageously be from 0.00001 to 0.03% by weight, particularly advantageously from 0.0005 to 0.025% by weight, very particularly advantageously from 0.0007 to 0.005% by weight.

5

However, since the mixing and homogeneous dispersion process is more difficult at very low concentrations (most for amounts markedly below 5 ppm), the amounts mostly used of these compounds are from 0.001 to 0.003% by weight.

10

Polyacetals (POMs) which may be used in the inventive process are polyoxymethylene homo- or copolymers.

15

Homopolymers of formaldehyde or of trioxane are polymers whose hydroxy end groups have been stabilized chemically in a known manner with respect to degradation, e.g. by esterification or etherification. Copolymers are polymers of formaldehyde or of its cyclic oligomers, in particular trioxane, with cyclic ethers, with cyclic acetals, and/or with linear polyacetals. In particular, the inventive process can also use what is known as the crude polymer. This is the reaction product from the cationic polymerization of trioxane and of one or more comonomers, using known initiators and, where appropriate, molecular weight regulators.

20

POM homo- or copolymers are known per se to the person skilled in the art and are described in the literature. These polymers very generally have at least 50 mol% of $\text{-CH}_2\text{O-}$ repeat units in their main polymer chain.

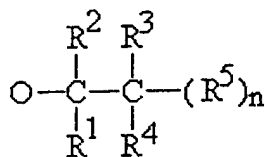
25

The homopolymers are generally prepared via polymerization of formaldehyde or trioxane, preferably in the presence of suitable catalysts. Examples of suitable catalysts are boron trifluoride and trifluoromethanesulfonic acid.

30

For the purposes of the invention, POM copolymers are preferred as component (A), in particular those which besides the $\text{-CH}_2\text{O-}$ repeat units also contain up to 50 mol%, preferably from 0.1 to 20 mol%, and in particular from 0.5 to 10 mol%, of repeat units of the formula II

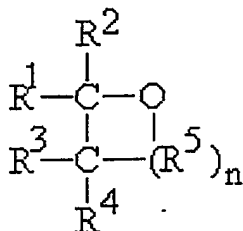
35



III

- where R^1 to R^4 , independently of one another, are a hydrogen atom, a C_1 - C_4 -alkyl group, or a halogen-substituted alkyl group having from 1 to 4 carbon atoms, and R^5 is $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, a C_1 - C_4 -alkyl-substituted or C_1 - C_4 -haloalkyl-substituted methylene group, or a corresponding oxymethylene group, and n is a value in the range from 0 to 3.

- These groups may advantageously be introduced into the copolymers via ring-opening of cyclic ethers. Preferred cyclic ethers are those of the formula IV

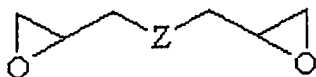


IV

- where R^1 to R^5 and n are as defined above. Merely by way of example, mention may be made of ethylene oxide, propylene 1,2-oxide, butylene 1,2-oxide, butylene 1,3-oxide, 1,3-dioxane, 1,3-dioxolane, and 1,3-dioxepan as cyclic ethers, and also linear oligo- or polyformals, such as polydioxolane or polydioxepan as comonomers.

- Copolymers of from 99.5 to 95 mol% of trioxane and from 0.5 to 5 mol% of one of the abovementioned comonomers are particularly advantageous.

- Oxymethylene terpolymers are also suitable and are obtained, for example, by reacting trioxane with one of the above-described cyclic ethers and with a third monomer, preferably a bifunctional compound of the formula V



V

- where Z is a chemical bond, $-\text{O}-$, or $-\text{ORO}-$ ($\text{R} = \text{C}_1$ - C_8 -alkylene or C_2 - C_8 -cycloalkylene).

Preferred monomers of this type are ethylene diglycide, diglycidyl ether, and diethers composed of glycidyl units and formaldehyde, dioxane, or trioxane in a molar ratio of 2:1, and also diethers composed of 2 mol of glycidyl compound and 1 mol of an aliphatic diol having from 2 to 8 carbon atoms, for example the diglycidyl ethers of ethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,3-butanediol, 1,3-cyclobutanediol, 1,2-propanediol, or 1,4-cyclohexanediol, to mention just a few examples.

Processes for preparing the polyoxymethylene homo- and copolymers described above are known to the skilled worker and are described in the literature.

The preferred POM copolymers having melting points of at least 150°C and molecular weights (weight-average) M_w in the range from 5000 to 200,000, preferably from 7000 to 150,000.

Particular preference is given to end-group-stabilized POM polymers whose chain ends have carbon-carbon bonds.

The POM polymers used generally have a melt index (MVR 190/2, 16) of from 1 to 50 cm³/10 min (ISO 1133).

Suitable additives are generally any of the additives which are present in a separate phase in the polymer matrix and whose surface can be covalently bonded via a chemical reaction to the polyacetal matrix. These may be typical reinforcing materials, such as fibers, tapes, films, or fiber sheet-like structures, or may be typical fillers, used mainly on grounds of cost-effectiveness, e.g. mineral fillers, or else fillers used to give a particular property to the composition, e.g. to achieve reinforcement, or else impact-modifiers.

These additives have advantageously been provided with a size, or have been surface-treated, in order to improve coupling to the polyacetal matrix.

This advantageously applies particularly in the case of mineral fillers and reinforcing fibers. Advantageous use may be made of the following mineral

fillers: chalk, calcium carbonate, glass beads, hollow glass beads, talc, wollastonite, loam, molybdenum disulfide or graphite.

5 Reinforcing fibers of which use may advantageously be made are mineral fibers, such as glass fibers, polymer fibers, in particular organic high-modulus fibers, such as aramid fibers, or metal fibers, such as steel fibers, or carbon fibers.

10 These fibers may be in modified or unmodified form, e.g. provided with a size, or chemically treated, in order to improve adhesion to the plastic. Glass fibers are particularly preferred. The materials mostly used for treating glass fibers are organic silanes, in particular aminosilanes.

15 Specific examples of aminosilanes which may be used are 3-trimethoxysilylpropylamine, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane, N-(3-trimethoxysilanylpropyl)ethane-1,2-diamine, 3-(2-aminoethyl-amino)propyltrimethoxysilane, N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-ethane-diamine.

20 Sizes based on polyurethanes may also be used advantageously.

The reinforcing fibers may be compounded into the polyacetal, for example in an extruder or kneader. However, the reinforcing fibers may also advantageously take the form of continuous-filament fibers sheathed or
25 impregnated with the polyacetal molding composition in a process suitable for this purpose, and then processed or wound up in the form of a continuous strand, or cut to a desired pellet length so that the fiber lengths and pellet lengths are identical. An example of a process particularly suitable for this purpose is the pultrusion process.

30

According to the invention, the long-fiber-reinforced polyacetal molding composition may be a glass-fiber bundle which has been sheathed with one or more layers of the polyacetal matrix polymer in such a way that the fibers have not been impregnated and mixing of the fibers and the
35 polyacetal matrix polymer does not take place until processing occurs, for example injection molding. However, the fibers have advantageously been impregnated with the polyacetal matrix polymer.

In one preferred embodiment of the invention, the long-fiber-reinforced polyacetal molding composition is prepared by the pultrusion process, where

- 5 i) fiber bundles are conducted through a flat die charged with a melt made from at least one polyacetal and, where appropriate, from other additives,
- ii) the immersed fiber bundles are conducted through a shaping die,
- iii) the fiber bundles are cooled,
- iv) the fiber bundles are postformed, and
- 10 v) the fiber bundles are cut to the length of the structure perpendicular to their running direction, or are wound up in the form of a continuous structure.

15 The impregnation of the fiber bundles with the polyacetal matrix polymer, for example via pultrusion in step i) of the above process, may also take place by other suitable processes. For example, the fibers may be impregnated by a process in which the fiber bundle is saturated by a polyacetal matrix polymer, wherein the fiber bundle is laid onto carrier equipment, and wherein the carrier equipment, together with the fiber
20 bundle lying thereon, is conducted through impregnating equipment. A process of this type is described in EP 756 536.

The fiber may also be impregnated by a process in which a plastifying extruder is used and a fiber strand is conducted by way of guide apertures
25 and preheating equipment and is wetted with a liquid film of polyacetal in an impregnating apparatus and then is introduced into the plastifying extruder in which the individual fibers are chopped and mixed, the mixture being discharged in the form of a fiber-reinforced polyacetal composition capable of further processing, wherein the following steps are used:

- 30 a) passing by way of coating nozzles into the inlet of the plastifying extruder, and preferably parallel to the extruder axes and approximately tangentially, the fiber strand is wound up onto an extruder screw and around the extruder screws in an advancing
35 direction, and also drawn into holes in the extruder barrel, whose diameter has been enlarged by at least four times the thickness of the fiber strand, where

- 5 b) in the inlet the right-hand coating nozzle directly applies a film of polyacetal to one flat side of the fiber strand, while application to the second flat side takes place indirectly by pressing the fiber strand into the liquid film of polyacetal previously applied from the left-hand coating nozzle to the screw, whereupon the individual continuous-filament fibers are subjected to impregnating or penetrating action at the extruder screws on both flat sides of the fiber strand in an inlet and impregnating section and these sides are wetted or saturated by the liquid films of polyacetal,
- 10 c) and then the fiber strand or the individual fibers thoroughly saturated or thoroughly impregnated with polyacetal are passed out of the inlet and impregnation section by way of a cutting edge into the short discharge and conveying section of a reduced-diameter barrel, and
- 15 thus chopped into substantially predetermined lengths.

An example of the process of this type is described in DE 198 36 787.

20 The environmentally compatible and cost-effective process described of the invention gives a small rod-shaped structure of a certain shape. The length of the rod-shaped structure is from 3 to 100 mm, preferably from 4 to 50 mm, and particularly preferably from 5 to 15 mm. The diameter of the rod-shaped structure, also termed a pellet, is generally from 1 to 10 mm, from 2 to 8 mm, and particularly preferably from 3 to 6 mm.

25 The invention also provides a process where the components are mixed in an extruder, and the reinforcing fiber is wetted by the melt, and the resultant material is then pelletized. The resultant pellets may be mixed with dye and/or pigment and further processed to give the component.

30 According to the invention, the long-fiber-reinforced polyacetal molding composition may also be produced by the compounding process or by the direct process. It is particularly advantageous that the direct process does not give a rod-shaped structure which has to be shaped in another step of

35 the process to give a molded article; instead, the molded article, reinforced with long reinforcing fibers (the length of the reinforcing fibers here being from 3 to 100 mm) is obtained directly from reinforcing fibers and from the polyacetal matrix polymer which comprises the catalyst.

According to the invention, a molded article is molded from the molten, where appropriate colored, long-fiber-reinforced polyacetal pellets in a manner known per se, e.g. injection molding, extrusion, blow molding, or
5 plastification with compression.

According to the invention, the structure of the long-fiber-reinforced polyacetal molding composition has the shape of a rod, strip, ribbon, or sheet. The shape is preferably that of a rod, obtained by using polyacetal to
10 coat the surface of the fiber and therefore of the bundle composed of fiber, arranged continuously and parallel, to give a strand, and then by cutting the product to the required length.

According to the invention, any of the components other than the
15 reinforcing fiber may be mixed in the melt in a kneader or an extruder. The temperature is set above the melting point of the higher-melting polyacetal by from 5 to 100°K, preferably from 10 to 60°K. The mixing of the melt is complete after a period of from 30 seconds to 15 minutes, preferably from 1 minute to 10 minutes.

20 The nature of the long-fiber-reinforced polyacetal molding composition may also be such that there is substantial wetting of the fibers by the polyacetal or by a blend of polyacetals, and sheathing of the impregnated fiber strand in the middle of the long-fiber-reinforced polyacetal molding composition by
25 another component, preferably a different thermoplastic or a blend, with bonding of the components to one another at the surface. A structure of this type may be produced by a process such as that described in US-A-6,090,319, for example.

30 This type of long-fiber-reinforced polyacetal molding composition may be produced by

- 35 - after fiber impregnation by one of the processes described above, drawing the impregnated fiber strand continuously out of the impregnation apparatus;
- continuously melting the material intended for sheathing the long-fiber-reinforced polyacetal molding composition, and extruding it in the plastic state, as required by the length, through an elongate

extrusion die with a completely open tubular passage in which the material intended for sheathing the polyacetal molding composition is present;

- 5 - continuously conveying the impregnated fiber strand into and through said elongate extrusion die, while at the same time the material intended for sheathing the impregnated fiber strand is extruded;
- 10 - and bringing the impregnated fiber strand into contact with the molten material intended for sheathing the long-fiber-reinforced polyacetal molding composition, and coating it, and obtaining a long-fiber-reinforced polyacetal molding composition in which there is substantial wetting of the fibers only by one of the components, and the impregnated fiber strand in the middle of the long-fiber-reinforced polyacetal molding composition has been sheathed by the respective other component, and the components have been bonded to one another at the surface;
- 15 - continuously removing the long-fiber-reinforced polyacetal molding composition from the extrusion die; and
- 20 - cutting the fiber bundles to give the length of the structure perpendicularly to their running direction, or winding them up in the form of a continuous structure.

When this process is used, the reinforcing fibers are impregnated by a known process, preferably by the pultrusion process, with one of the components, which, where appropriate, may comprise one or more other additives. The resultant structure is then coated with the other component, which in each case may also comprise one or more other additives.

30 The reinforcing fibers are preferably wetted by the component which advantageously comprises the catalyst, and the resultant strand is then sheathed by the other component, and this component, too, may comprise other additives.

35 The other additives present in the components spatially separate from one another here are advantageously different.

According to the invention, the long-fiber-reinforced polyacetal molding composition is used to produce moldings. These moldings have excellent

mechanical properties, in particular excellent impact strength, high heat resistance, and low deformability. The moldings also have improved accuracy of fit, due to very low warpage.

- 5 The moldings may be produced from the inventive long-fiber-reinforced polyacetal molding compositions by the known processing methods, for example via injection molding, compression molding, or blow molding.

- 10 Other advantageous additives which are used according to the invention are impact modifiers. The catalysts used according to the invention also improve the compatibility and the dispersibility of the impact modifiers in the polymer matrix, giving higher impact strengths.

- 15 This takes place "in situ", i.e. during the melt kneading procedure a coupling reaction is promoted catalytically between the polyacetal and available functionalities of the impact modifier, producing what may be called a block copolymer, which acts as a compatibilizer across the phase boundary to improve thermodynamic miscibility and therefore compatibility within the mixture.

- 20 The amounts typically used of impact modifiers are from 5 to 50% by weight, preferably from 5 to 40% by weight, particularly preferably from 7 to 30% by weight.

- 25 Preferred materials used as impact modifier, individually or in the form of a mixture, are polyurethanes, two-phase mixers of polybutadiene and styrene-acrylonitrile (ABS), modified polysiloxanes or silicone rubbers, or graft copolymers of an elastomeric, single-phase core based on polydiene and of a hard graft shell (core-shell structure). In the latter case, impact
30 modifiers are composed of particles most of which, preferably more than 70% of which, have a structure composed of core and shells. The core here is formed from an elastomeric polymer phase onto which has been grafted the hard shell, which may also be composed of two or more layers. The core is preferably single-phase, and this means that the core is
35 composed mainly, preferably completely, of the elastomeric soft phase and comprises only small amounts of, preferably no, inclusions of hard polymer constituents of the shell. The graft polymer is mostly composed of from 40 to 95% by weight, advantageously from 60 to 90% by weight, particularly

advantageously from 70 to 80% by weight, of the elastomeric core. The proportion of the shells is from 5 to 60% by weight, advantageously from 10 to 40% by weight, particularly advantageously from 20 to 30% by weight. The core is generally composed of polydienes, e.g. polybutadiene or polyisoprene, and may contain up to 10% by weight, advantageously up to 5% by weight, of comonomer units. Styrene or acrylonitrile may advantageously be used as comonomer. The core polymer may also have been crosslinked and have a gel content, measured in toluene, generally greater than 70%, and preferably greater than 80%. An example of a crosslinking agent which may be used is divinylbenzene. The shell of the particles is composed of hard polymers which have been grafted on to the core as graft substrate. The shell here may have a single- or multishell structure, advantageously a dual-shell structure. If there is more than one shell, the various layers are advantageously composed of different polymers or copolymers. It is advantageous here for the first layer to have been crosslinked. However, where appropriate, the other layers may also have been crosslinked.

These impact modifiers and their structure are known per se and described by way of example in EP-A-156,285 and EP-A-668,317, the disclosure of which is expressly incorporated herein by way of reference.

The glass transition temperatures of the impact modifiers described above are usually from -40 to -120°C, preferably below -60°C, in particular from -80 to -120°C.

Other graft copolymers which may be used as impact modifiers are materials in which the core is composed mainly or entirely of preferably partially crosslinked polyacrylates or polymethacrylates whose alcohol component contains from 1 to 15 carbon atoms, preferably from 1 to 8 carbon atoms. Comonomers which may be used are olefinic monomers, advantageously butadiene, cyclooctadiene, vinyl ethers, and haloalkyl acrylates. The gel content, measured in toluene, is preferably at least 50%, particularly preferably at least 70%. For the graft shells, use may be made of the monomers and monomer mixtures described above. The particle sizes, too, are within the same range. Graft polymers based on polyacrylates and on polymethacrylates are described by way of example in DE-A-1,964,156, DE-A-2,116,653, EP-A-50,265, EP-A-60,601 and

EP-A-64,207, incorporated herein by way of reference. The core of the graft polymer may also be composed entirely or partially of a silicone rubber and/or of non-crosslinked organopolysiloxanes. The monomers and/or monomer mixtures described above may be grafted onto this core, which preferably contains functional groups having grafting action. These materials are described by way of example in DE-A-2,659,357, incorporated herein by way of reference.

Other impact-modifying components or impact modifiers which may be used are polyurethanes, preferably thermoplastic polyurethanes. The polyurethanes which may be used according to the invention are known products, described by way of example in DE-A-1,193,240, DE-A-2,051,028 and the Kunststoff-Taschenbuch [Plastics handbook] (Saechtling, 27th edition, Hanser Verlag 1998) on pages 523-542, incorporated herein by way of reference.

The polyurethanes which may be used according to the invention are preferably thermoplastic and therefore preferably in essence non-crosslinked, i.e. capable of repeated melting without exhibiting any significant decomposition. Their reduced specific viscosities, measured at 30°C in dimethylformamide, are generally from 0.5 to 3 dl/g, preferably from 1 to 2 dl/g. The values for tensile strain at break are advantageously from 800 to 1500%, preferably from 1000 to 1500%, while the Shore A hardness is at most 90, advantageously not above 81, preferably from 50 to 85, particularly preferably from 60 to 80, in particular from 65 to 80, and the glass transition temperatures are mostly not higher than 0°C, advantageously not higher than -10°C, particularly advantageously not higher than -20°C.

The polyacetal molding compositions according to the invention may optionally comprise amounts which are mostly up to 40% by weight of other additives, individually or in the form of a mixture. Examples of materials which may be used are formaldehyde scavengers, tribological auxiliaries, antioxidants, such as sterically hindered phenol compounds, UV stabilizers, such as benzotriazole derivatives and benzophenone derivatives, additives which confer conductivity or antistatic agents, such as carbon blacks, e.g. in particular conductive carbon blacks, acid scavengers, coupling agents, demolding aids, nucleating agents, such as polyoxymethylene terpolymers

or talc, colorants, such as inorganic pigments, e.g. titanium dioxide, ultramarine blue, cobalt blue, or organic pigments and dyes, such as phthalocyanines, anthraquinones, lubricants, such as soaps and esters, e.g. stearyl stearate, montanic esters, partially saponified montanic esters, stearic acids, polar and/or non-polar polyethylene waxes, poly- α -olefin oligomers, silicone oils, polyalkylene glycols, and perfluoroalkyl ethers, polytetrafluoroethylene, or other additives, such as ultrahigh-molecular-weight polyethylene, and thermoplastic or thermoset polymer additives, elastomers, and other polymers.

Formaldehyde scavengers which may be used advantageously are from 0.01 to 1.0% by weight, preferably from 0.03 to 0.3% by weight, of a cyclic stabilizer which contains at least one nitrogen atom in the ring. Examples are pyrrolidine, piperidine, pyrrole, pyridine, purine, indole, carbazole, tryptophan, oxazole, imidazole, thiazole, picoline, lutidine, collidine, quinoline, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, and their derivatives. Heterocyclic compounds having at least one nitrogen atom as heteroatom are advantageous, where the heteroatom is adjacent either to an amino-substituted carbon atom or to a carbonyl group, examples being pyridazine, pyrimidine, pyrazine, pyrrolidone, aminopyridine, and compounds derived therefrom. Advantageous compounds of this class are aminopyridine and compounds derived therefrom. In principle, any of the aminopyridines is suitable, e.g. melamine, 2,6-diaminopyridine, substituted and dimeric aminopyridines, and also pyrrolidone and compounds derived therefrom, and mixtures prepared from these compounds. Examples of suitable pyrrolidones are imidazolidinone and compounds derived therefrom, e.g. hydantoin, its derivatives being particularly advantageous, and among these compounds allantoin and its derivatives have particular advantage. Other particularly advantageous compounds are triamino-1,3,5-triazine (melamine) and its derivatives, e.g. melamine-formaldehyde condensates and methylolmelamine. Very particular preference is given to melamine, methylolmelamine, melamine-formaldehyde condensates, and allantoin. The cyclic stabilizers which contain at least one nitrogen atom in the ring may be used individually or in a combination.

From 0.001 to 0.5% by weight of a metal salt of a carboxylic acid may also be used advantageously as formaldehyde scavengers. Salts of fatty acids are advantageous, in particular salts of higher fatty acids having from 10 to

32 carbon atoms, preferably from 14 to 32 carbon atoms, particular preference being given to salts of montanic acids and stearic acid. Preferred metals are those which occur in the form of mono- or divalent ions, e.g. alkali metals and alkaline earth metals, in particular alkaline earth metals. Particular preference is given to magnesium and calcium, e.g. calcium stearate. Magnesium stearate is very particularly preferred.

Formaldehyde scavengers may be used individually or in the form of mixtures.

10

Amounts which may be used of the sterically hindered phenol compounds are from 0.05 to 2.0% by weight, preferably from 0.1 to 1.0% by weight, particularly preferably from 0.2 to 1.0% by weight. Examples of these compounds are pentaerythrityl tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)propionate] (Irganox 1010, Ciba Geigy), triethylene glycol bis[3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionate] (Irganox 245, Ciba Geigy), 3,3'-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propio]hydrazide (Irganox MD 1024, Ciba Geigy), hexamethylene glycol bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4 hydroxy-phenyl)propionate] (Irganox 259, Ciba Geigy), 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxytoluene (Lowinox BHT, Great Lakes). Preference is given to Irganox 1010 and especially Irganox 245.

20

An amount of from 0.01 to 1.0% by weight, preferably from 0.05 to 0.8% by weight, of stabilizers from the benzotriazole derivatives group or benzophenone derivatives group or aromatic benzoate derivatives group may be present. Preference is given to 2-[2'-hydroxy-3',5'-bis(1,1-dimethylbenzyl)-phenyl]benzotriazole, commercially obtainable as Tinuvin 234 (Ciba Geigy).

25

The inventive molding composition may comprise, as light stabilizer, by way of example, from 0.01 to 0.8% by weight, preferably from 0.05 to 0.5% by weight, very particularly preferably 0.4% by weight, of a sterically hindered amine light stabilizer (HALS). Preference is given to 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl compounds, e.g. bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate (Tinuvin 770, Ciba Geigy), or the polymer of dimethyl succinate and 1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidine (Tinuvin 622, Ciba Geigy).

30

35

The inventive polyoxymethylene molding compositions may be prepared by the usual and known mixing methods, such as pelletizing, extrusion, kneading, etc. The inventive molding compositions are preferably prepared by mixing polyoxymethylene polymer with additives and stabilizers and then pelletizing the mixture.

The inventive molding compositions have very good mechanical properties, in particular strength, impact strength, tensile strain at break, and weld line strength. There is an improvement here in the chemical coupling, and therefore the compatibility, between the additives and the polyacetal. The inventive molding compositions also feature the very low level of degradation or decomposition of the polyacetal, lower formaldehyde emissions, and improved resistance to fluids.

In the case of reinforcement with glass fibers, because the coupling is improved, the use of different fiber types with various size additives and various coupling agent additives can give very good mechanical properties which would not be obtainable when using boron-containing coupling agents. The advantages of the invention are in particular the very low level of decomposition of the polyacetal, higher stability and aging resistance, very low formaldehyde emission, high strength, impact strength, tensile strain at break, and weld line strength, better resistance in contact with fluids, and the action of the catalyst irrespective of the fiber type and material used as size.

Examples

The examples below are intended to illustrate the invention for the person skilled in the art and to disclose other advantageous embodiments, but without limiting the scope of protection.

The base material used was the polyoxymethylene copolymer Hostaform 13021 from Ticona. Other auxiliaries used were 1.41% by weight of a mixture comprising melamine, nucleating agent, and antioxidant.

Glass fibers were used as additives. The glass fiber used was NEG T-651H 11 μ m glass fiber (producer: Nippon Electric Glass Co. Ltd., Osaka, Japan).

Experiments 1 to 4 are comparative examples.

Examples 5 to 19 are inventive.

5

No catalyst was used in experiment 1.

Boric acid was used in experiments 2 to 4.

- 10 The catalyst used comprised ethyltriphenylphosphonium bromide in experiments 5 to 8, tetraphenylphosphonium bromide in experiments 9 and 10, tetrabutylphosphonium bromide in experiments 11 and 12, triphenylphosphane in experiments 13 and 14, stearyltributylphosphonium bromide in experiments 15 and 16, and tetra-n-butyl titanate(IV) in experiments 17 to 19.

- 20 The amounts in the table are stated in % by weight, tensile strength and tensile modulus of elasticity are in MPa, tensile strain at break is in %, impact strengths are in kJ/m^2 , TS values are in %, KS240 is in %/h (percent per hour).

- 25 The constituents were mixed with glass fibers and then extruded and pelletized through an extruder (ZSK 25MC twin-screw extruder, Werner & Pfleiderer, Germany) at a barrel temperature of 190°C. Test specimen production: the polyacetal pellets were injection molded to give standard test specimens and characterized by the methods listed below: tensile strength, tensile strain at break, tensile modulus of elasticity were determined by the tensile test to ISO 527. Charpy impact strength was determined to ISO 179-1/1eU for test specimens without notch or to ISO 179-1/1eA for test specimens with notch, by the tensile impact test.

- 35 The values for weight loss at 240°C (thermal balance (KS 240)) are determined via heating of a specimen for from 25 to 60 minutes to 240°C under nitrogen on a thermal balance. The weight loss in milligrams per unit of time is obtained. The weight loss is stated in percent per hour.

The values for 155°C formaldehyde degradation are determined via heating of a specimen to 155°C. Formaldehyde emission from the polyacetal is

determined here by using inert gas to displace the formaldehyde from the test chamber. The formaldehyde-loaded inert gas bubbles through a sodium sulfite solution. Formaldehyde reacts here with sodium sulfite to produce a solution of sodium hydroxide. ($\text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{CH}_2(\text{NaSO}_3)\text{OH}$). The resultant alkaline solution is titrated with acid.

The thermal stability of the polyacetal melt is determined by heating the specimen for 2 hours to 230°C in air. The weight loss is stated in percent of the initial weight.

Tables 1 to 3 give the ingredients of the molding compositions and the corresponding test results.

Use of the catalysts improved mechanical properties, such as tensile strength, tensile strain at break, and, even more significantly, mechanical properties related to impact, in particular impact strength, giving an even more marked improvement in notched impact strength. The catalysts used also give a very low level of thermal degradation of the polyacetal (high thermal stability).

In particular, example 6, with 0.005% by weight of ethyltriphenylphosphonium bromide has very good mechanical properties together with a very low level of degradation of the polyacetal and low formaldehyde emissions (155°C formaldehyde degradation value).

Even lower susceptibility of the polyacetal to decomposition, and higher stability, is shown in example 19. The simultaneous effect on tensile strength and stiffness is particularly significant here.

When comparison is made with boric acid, higher values for tensile strength, tensile strain at break, and notched impact strength are obtainable with a lower level of decomposition of the polyacetal, as can be seen in example 6.

Table 1

Constituent/Properties	Unit	1	2	3	4	5	6	7
Polyoxymethylene copolymer	% by weight	72.5900	72.5400	72.5600	72.5800	72.5600	72.5850	72.5890
Additives	% by weight	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41
Glass fiber	% by weight	26	26	26	26	26	26	26
Boric acid	% by weight	-	0.05	0.03	0.01			
P(Ph) ₃ EtBr	% by weight	-				0.03	0.005	0.001
P(Ph) ₄ Br								
P(Bu) ₄ Br								
Stearyltributylphosphonium bromide								
P(Ph) ₃								
n-Butyl titanate	% by weight							
MVR 190/2.16	ml/10 min	3.0	4.1	3.8	4.0	4.9	3.8	3.5
Tensile modulus of elasticity	MPa	9320	9423	9599	9150	9181	9421	9495
Tensile strength	MPa	130	145	147	142	150	150	144
Tensile strain at break	%	2.4	2.8	2.8	2.9	3.0	3.1	2.8
Impact strength (Charpy, 23°C)	kJ/m ²	48	59	60	62	61	69	62
Notched impact strength (Charpy, 23°C)	kJ/m ²	6.5	9.0	9.3	9.1	9.7	11.1	9.7
Thermal stability (230°C)	%	1.4	7.3	4.9	3.5	5.9	2.1	2.0
KS 240: thermal balance	%/h	0.11	1.08	0.74	0.57	1.59		
155°C, formaldehyde degradation value	ppm/h	0	72	17	15	90	9	5

Table 2

Constituent/Properties	Unit	8	9	10	11	12	13	14
Polyoxymethylene copolymer	% by weight	72.5893	72.5600	72.5850	72.5600	72.5850	72.5600	72.5850
Additives	% by weight	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41
Glass fiber	% by weight	26	26	26	26	26	26	26
Boric acid	% by weight							
P(Ph) ₃ EtBr	% by weight	0.0007						
P(Ph) ₄ Br			0.03	0.005				
P(Bu) ₄ Br					0.03	0.005		
Stearyltributylphosphonium bromide								
P(Ph) ₃							0.03	0.005
n-Butyl titanate(IV)	% by weight							
MVR 190/2.16	ml/10 min	3.4	3.6	3.4	3.3	3.6	3.3	3.1
Tensile modulus of elasticity	MPa	9603	9536	6510	9631	9632	9611	9498
Tensile strength	MPa	141	148	143	151	151	144	144
Tensile strain at break	%	2.7	2.9	2.7	2.9	2.9	2.7	2.8
Impact strength (Charpy, 23°C)	kJ/m ²	58	65	56	64	66	60	60
Notched impact strength (Charpy, 23°C)	kJ/m ²	8.9	10.5	9.2	10.7	10.8	9.3	9.1
Thermal stability (230°C)	%	1.9	2.2	2.2	5.2	2.2	1.8	1.8
KS 240: thermal balance	%/h							
155°C, formaldehyde degradation value	ppm/h	5	15	10	14	18	4	4

Table 3

Constituent/Properties	Unit	15	16	17	18	19
Polyoxymethylene copolymer	% by weight	72.5600	72.5850	72.0900	72.4900	72.5850
Additives	% by weight	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41
Glass fiber	% by weight	26	26	26	26	26
Boric acid	% by weight					
P(Ph) ₃ EtBr	% by weight					
P(Ph) ₄ Br						
P(Bu) ₄ Br						
Stearyltributylphosphonium bromide		0.03	0.005			
P(Ph) ₃						
n-Butyl titanate(IV)	% by weight			0.500	0.100	0.005
MVR 190/2.16	ml/10 min	3.5	3.4	3.8	3.7	3.0
Tensile modulus of elasticity	MPa	9514	9576	9353	12479	10079
Tensile strength	MPa	144	141	83	150	143
Tensile strain at break	%	2.7	2.6	1.5	2.0	2.6
Impact strength (Charpy, 23°C)	kJ/m ²	60	55	22	46	58
Notched impact strength (Charpy, 23°C)	kJ/m ²	9.7	9.0	5.3	7.1	8.8
Thermal stability (230°C)	%	2.8	1.7	2.3	1.3	1.8
KS 240: thermal balance	%/h			0.14	0.17	0.13
155°C, formaldehyde degradation value	ppm/h	1	0	3	5	0

The examples below describe the production of the inventive long-fiber-reinforced polyacetal molding composition.

5 Glass fibers were used as additives. The long-fiber-reinforced polyacetal structures studied were produced by the pultrusion process. To this end, a series of glass fiber bundles (E glass, 2200 tex direct roving, Star*Rov 860, producer: Johns Manville, Engineered Products Group, Denver, CO, USA) was unwound continuously, heated, and then passed through a melt die. The melt die had been charged with a melt made from a polyacetal. The
10 constituents of the melt were melted in advance in an extruder in the weight ratio stated in table 1. The base material used comprised the polyoxymethylene copolymer Hostaform 52021 from Ticona. Other additives used comprised 1.41% by weight of a mixture comprising melamine, nucleating agent, and antioxidant. The glass fiber bundles were
15 immersed in the molten plastic in the melt die. The content of the glass fiber bundles in this step was set at 40% by weight by regulating the take-off speed for the glass fiber bundles and the amounts of molten polyacetal added. The glass fiber strands were conducted out of the melt die via a shaping die and a shaping roller, and cooled. The strands were then
20 chopped by a strand pelletizer to give a rod-shaped structure of length 10 mm.

Experiments 20 to 21 are comparative examples. The inventive examples are 22 and 23. In experiment 20 no catalyst was used. In experiment 21
25 boric acid was used. The catalyst used in experiment 22 comprised ethyltriphenylphosphonium bromide, and in experiment 23 comprised tetra-n-butyl titanate(IV).

The amounts in the table are stated in % by weight, tensile strength and
30 tensile modulus of elasticity are in MPa, tensile strain at break is in %, impact strengths are in kJ/m^2 , TS is stated in % and the 155°C test results in ppm/h (ppm of formaldehyde per hour). Test specimen production: the polyacetal pellets were injection molded to give standard test specimens and characterized by the methods listed below: tensile strength, tensile
35 strain at break, tensile modulus of elasticity were determined by the tensile test to ISO 527. Charpy impact strength was determined to ISO 179-1/1eU for test specimens without notch or to ISO 179-1/1eA for test specimens with notch, by the tensile impact test.

The values for 155°C formaldehyde degradation are determined via heating of a specimen to 155°C. Formaldehyde emission from the polyacetal is determined here by using inert gas to displace the formaldehyde from the test chamber. The formaldehyde-loaded inert gas bubbles through a sodium sulfite solution. Formaldehyde reacts here with sodium sulfite to produce a solution of sodium hydroxide. ($\text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{CH}_2(\text{NaSO}_3)\text{OH}$). The resultant alkaline solution is titrated with acid.

10 The thermal stability of the polyacetal melt is determined by heating the specimen for 2 hours to 230°C in air. The weight loss is stated in percent of the initial weight.

15 Table 4 gives the ingredients of the molding compositions and the corresponding test results.

Use of the catalysts improved mechanical properties, such as tensile strength, tensile strain at break, and, even more significantly, mechanical properties related to impact, in particular notched impact strength, giving an even more marked improvement in impact strength. The catalysts used also give a very low level of thermal degradation of the polyacetal (low TS-value, high thermal stability).

25 In particular, example 22, with 0.005% by weight of ethyltriphenylphosphonium bromide has very good mechanical properties together with a very low level of degradation of the polyacetal and low formaldehyde emissions (155°C formaldehyde degradation value).

30 When comparison is made with boric acid, higher values for tensile strength, tensile strain at break, impact strength, and notched impact strength are obtainable with a lower degree of degradation of the polyacetal, as can be seen in example 22.

Table 4

Constituent/Properties	Unit	20	21	22	23
Polyoxymethylene copolymer	% by weight	58.590	58.560	58.585	58.490
Additives	% by weight	1.41	1.41	1.41	1.41
Glass fiber	% by weight	40	40	40	40
Boric acid	% by weight		0.03		
P(Ph) ₃ EtBr	% by weight			0.00	
n-Butyl titanate(IV)	% by weight				0.10
Tensile modulus of elasticity	MPa	1298	1384	1405	1347
Tensile strength	MPa	108	159	192	113
Tensile strain at break	%	1.2	1.6	2.0	1.1
Impact strength (Charpy, 23°C)	kJ/m ²	22	42	66	31
Notched impact strength (Charpy, 23°C)	kJ/m ²	15.9	24.8	25.9	25.0
Thermal stability (230°C)	%		5.6	3.0	
155°C, formaldehyde degradation value	ppm/h		33	9	

Patent claims

1. A polyacetal molding composition comprising
 - a) from 20 to 99% by weight of a polyacetal homo- or copolymer,
 - 5 b) from 0.1 to 80% by weight of an additive, and
 - c) up to 1.0% by weight of a catalyst which catalyzes a chemical reaction between the polyacetal matrix polymer and the surface of the additive,where the catalyst does not comprise the element boron and is not a
10 Brönsted acid.
2. A long-fiber-reinforced polyacetal molding composition as claimed in claim 1 comprising
 - d) from 20 to 90% by weight of a polyoxymethylene homo- or
15 copolymer,
 - e) from 10 to 80% by weight of a reinforcing fiber,
 - f) from 0.00001 to 0.5% by weight of at least one catalyst which catalyzes a chemical reaction between the polyacetal homo- or copolymer and the surface of the reinforcing fiber.20
3. The polyacetal molding composition as claimed in claim 1, wherein the amount of component a) is from 20 to 99% by weight, that of component b) is from 0.1 to 80% by weight, and that of component c) is from 0.00001 to 0.5% by weight.
25
4. The polyacetal molding composition as claimed in claim 1, wherein a catalyst or a mixture of catalysts is used which catalyzes transesterification, transamidation, or transurethanization reactions, or which catalyzes the formation of ester groups, amide groups, and
30 urethane groups.
5. The polyacetal molding composition as claimed in claim 1, wherein the catalyst is selected from the group consisting of phosphonium salts, phosphanes, ammonium salts, sulfonium salts, titanates, titanyl
35 compounds, zirconates, and their mixtures.
6. The polyacetal molding composition as claimed in claim 1, wherein

the additive is selected from the group consisting of mineral fillers, reinforcing fibers, impact modifiers, or their mixtures.

- 5 7. The polyacetal molding composition as claimed in claim 6, wherein
the impact modifier is selected from the group consisting of
polyurethanes, two-phase mixtures of polybutadiene and styrene-
acrylonitrile (ABS), modified polysiloxanes, silicone rubbers, graft
10 copolymers of an elastomeric, single-phase core based on polydiene
and a hard graft shell (core-shell structure), or mixtures of these
components.
- 15 8. The polyacetal molding composition as claimed in claim 1, wherein
the catalyst is selected from the group consisting of
ethyltriphenylphosphonium bromide, tetraphenylphosphonium
bromide, tetrabutylphosphonium bromide, stearyltributylphosphonium
bromide, triphenylphosphane, n-butyl titanate, or their mixtures.
- 20 9. The polyacetal molding composition as claimed in claim 2, wherein
the long-fiber-reinforced polyacetal molding composition is a glass-
fiber bundle which has been sheathed with one or more layers of the
polyacetalhomo- or copolymer, so that the fibers have been
impregnated with the polyacetalhomo- or copolymer.
- 25 10. The polyacetal molding composition as claimed in claim 9, wherein
the glass-fiber bundle has been wetted by the polyacetal homo- or
copolymer or by a blend of polyacetal homo- or copolymers and the
impregnated glass-fiber bundle has been sheathed by another
component, and the impregnated glass-fiber bundle and the other
30 component have been bonded to one another at the surface.
11. A molded article obtainable via shaping of a polyacetal molding
composition as claimed in claim 1.

Abstract

Polyoxymethylene molding composition and moldings produced therefrom

- 5 The present invention relates to a polyacetal molding composition comprising 0.00001 to 1.0% by weight of a substance which catalyzes a chemical reaction between the polyacetal matrix polymer and the surface of the additive, and which does not comprise the element boron, and which is not a Brönsted acid.

10

The inventive molding compositions have improved mechanical properties and very low formaldehyde emission.